

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-312038

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl. G03C 1/498  
 G03C 1/498  
 G03C 1/00  
 G03C 1/76

(21)Application number : 09-137856

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.1997

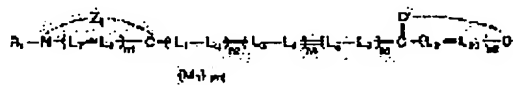
(72)Inventor : KUNO KOICHI

## (54) HEAT-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-developable photosensitive material capable of obtaining a good silver color tone and good photographic characteristics and superior stability in exposure and before and after development and advantageous from the points of environmental control and manufacturing costs by forming a photosensitive layer by use of an aqueous solvent and a water-resistant protective layer on the photosensitive layer by using a hydrophilic polymer or an aqueous emulsion.

SOLUTION: The photosensitive layer contains silver halide spectrally sensitized with a sensitizing dye represented by the formula, and a main binder having an equilibrium water content of 2 weight % at 25° C in a relative humidity of 60% and the photosensitive layer is formed by using a coating solution containing water in an amount of 30% of the solvent and the water-resistant protective layer is formed on the photosensitive layer by using the hydrophilic polymer or the aqueous emulsion. In the formula, Z1 is an atomic group necessary to form an N-containing hetero ring; each of D and D' is an atomic group necessary to form an acid nucleus; R1 is an alkyl group; each of L1-L10 is a methine group; and each of n1-n5 is 0 or 1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-312038

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 3 C 1/498

識別記号

5 0 3

5 0 4

1/00

1/76

3 5 1

F I

G 0 3 C 1/498

5 0 3

5 0 4

1/00

B

1/76

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 50 頁)

(21)出願番号

特願平9-137856

(22)出願日

平成9年(1997)5月12日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 久野 恒一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

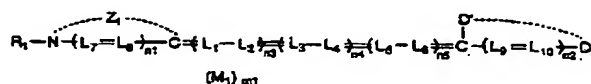
(54)【発明の名称】 熱現像感光材料

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 環境保全やコスト面で有利な水系溶媒の塗布液を塗布して感光性層を形成することができて、現像時に良好な銀色調と写真特性を有し、さらに露光、現像前後での安定性に優れた熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される増感色素によって分光増感された感光性ハロゲン化銀を用い、感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層の主バインダーが25℃60%RHでの平衡含水率が2重量%以下のポリマーであり、かつ感光性層が溶媒の30重量%以上が水である塗布液を用いて形成され、さらに前記感光性層上に親水性高分子または水性エマルジョンを用いて形成された耐水化保護層を有する熱現像感光材料とする。

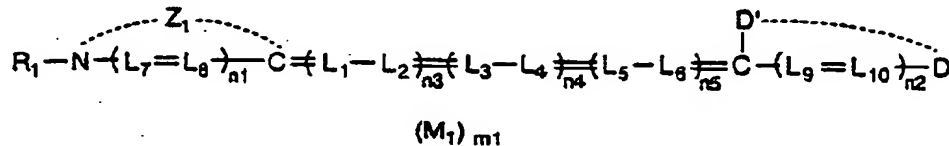
一般式(1)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも一方の面に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩およびバインダーを有する熱現像感光材料において、前記感光性ハロゲン化銀は下記一般式(1)で表される増感色素によって分光増感されており、前記感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層の主バイン

一般式(1)



[一般式(1)中、Z<sub>1</sub>は5または6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。DおよびD'はそれぞれ非環式または環式の酸性核を形成するのに必要な原子群を表す。R<sub>1</sub>はアルキル基を表す。L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、L<sub>7</sub>、L<sub>8</sub>、L<sub>9</sub>およびL<sub>10</sub>はそれぞれメチン基を表し、これらは他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは助色団と環を形成してもよい。n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>、n<sub>4</sub>およびn<sub>5</sub>はそれぞれ0または1である。Mは電荷中和対イオンを表し、mは分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数である。]

【請求項2】 感光性層に下記一般式(2)で表される化合物を含有する請求項1の熱現像感光材料。

## 【化2】

## 一般式(2)



[一般式(2)中、Rは脂肪族炭化水素基、アリアル基またはヘテロ環基を表す。Mは水素原子またはカチオンを表す。nは分子が中性となるように決定される数である。]

【請求項3】 予め一般式(1)で表される増感色素を感光性ハロゲン化銀に添加した後に、この感光性ハロゲン化銀を塗布液の調製時に添加する請求項1または2の熱現像感光材料。

【請求項4】 予め一般式(2)で表される化合物を感光性ハロゲン化銀に添加した後に、この感光性ハロゲン化銀を塗布液の調製時に添加する請求項2または3の熱現像感光材料。

【請求項5】 一般式(2)中のRが含窒素芳香族ヘテロ環基である請求項2～4のいずれかの熱現像感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱現像感光材料に関するものであり、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャー用感光材料(以下L I感材とい

ダーが25℃60%RHでの平衡含水率が2重量%以下のポリマーであり、かつ前記感光性層が溶媒の30重量%以上が水である塗布液を用いて形成されており、さらに前記感光性層上に親水性高分子または水性エマルジョンを用いて形成された耐水化保護層を有することを特徴とする熱現像感光材料。

## 【化1】

う)に関し、更に詳しくは、粒状性に優れかつ高鮮鋭な画質が得られ、従って画像情報を忠実に再現できるL I感材を含む熱現像感光材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 支持体上に感光性層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料は、数多く知られている。それらの中でも、環境保全や画像形成手段が簡易化できるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術が挙げられる。

【0003】 近年医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮明さを有する黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の感光性熱現像材料に関する技術が必要とされている。これら感光性熱現像材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0004】 熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許3,152,904号、同3,457,075号、およびD. モーガン(Morgan)とB. シェリー(Sheily)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)A」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第2頁、1969年)に記載されている。このような感光材料は、還元可能な非感光性の銀源(例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒(例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば、80℃以上)に加熱した場合に、還元可能な銀源(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触

媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0005】従来からこのタイプの熱現像感光材料は知られているが、これらの感材の多くはトルエン、メチルエチルケトン（MEK）、メタノールなどの有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布することにより感光性層を形成している。有機溶剤を溶媒として用いることは、製造工程での人体への悪影響だけでなく溶剤の回収その他のためコスト上も不利である。

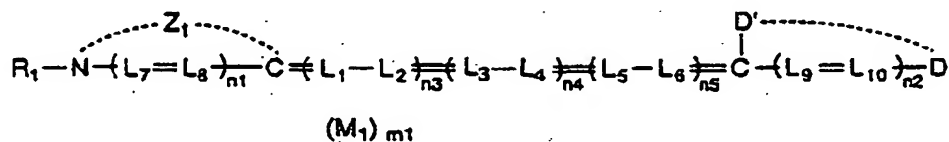
【0006】そこでこのような心配のない水溶媒の塗布液を用いて感光性層（以降「水系感光性層」ともいう。）を形成する方法が考えられている。例えば特開昭49-52626号、特開昭53-116144号などにはゼラチンをバインダーとする例が記載されている。また特開昭50-151138号にはポリビニルアルコールをバインダーとする例が記載されている。

【0007】さらに特開昭60-61747号にはゼラチンとポリビニルアルコールを併用した例が記載されている。これ以外の例として特開昭58-28737号には水溶性ポリビニルアセタールをバインダーとする感光層の例が記載されている。

【0008】確かにこのようなバインダーを用いると水溶媒の塗布液を用いて感光性層を形成することができて環境面、コスト面のメリットは大きい。

【0009】しかしながら、ゼラチン、ポリビニルアルコール、水溶性ポリアセタールなどのポリマーをバインダーとして用いると、有機銀塩との相溶性が悪く、塗布面質上実用に耐える塗布物が得られないばかりでなく、現像部の銀色調が本来好ましいとされる黒色からかけ離れた茶色や黄色になったり、露光部の黒化濃度が低く未

### 一般式（1）



【0014】〔一般式（1）中、Z<sub>1</sub>は5または6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。DおよびDはそれぞれ非環式または環式の酸性核を形成するのに必要な原子群を表す。R<sub>1</sub>はアルキル基を表す。L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、L<sub>7</sub>、L<sub>8</sub>、L<sub>9</sub>およびL<sub>10</sub>はそれぞれメチン基を表し、これらは他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは助色団と環を形成してもよい。n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>、n<sub>4</sub>およびn<sub>5</sub>はそれぞれ0または1である。M<sub>1</sub>は電荷中和対イオンを表し、mは分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数である。〕

（2）感光性層に下記一般式（2）で表される化合物を含有する上記（1）の熱現像感光材料。

露光部の濃度が高い等、商品価値の著しく損なわれたものしか得られなかった。

【0010】そこで、環境面、コスト面で優れた水系感光材料で、塗布面質が良く、現像時に良好な銀色調であり、かつ十分な写真性能を有し、さらに露光、現像前後での安定性に優れた熱現像感光材料を提供する技術が望まれていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、環境保全やコスト面で有利な水系溶媒の塗布液を塗布して感光性層を形成することができて、現像時に良好な銀色調と写真特性を有し、さらに露光、現像前後での安定性に優れた熱現像感光材料を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】この課題は下記手段によって達成された。

（1）支持体の少なくとも一方の面に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩およびバインダーを有する熱現像感光材料において、前記感光性ハロゲン化銀は下記一般式（1）で表される増感色素によって分光増感されており、前記感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層の主なバインダーが25℃60%RHでの平衡含水率が2重量%以下のポリマーであり、かつ前記感光性層が溶媒の30重量%以上が水である塗布液を用いて形成されており、さらに前記感光性層上に親水性高分子または水性エマルジョンを用いて形成された耐水化保護層を有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0013】

【化3】

【0015】

【化4】

一般式（2）



【0016】〔一般式（2）中、Rは脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Mは水素原子またはカチオンを表す。nは分子が中性となるように決定される数である。〕

（3）予め一般式（1）で表される増感色素を感光性ハロゲン化銀に添加した後に、この感光性ハロゲン化銀

を塗布液の調製時に添加する上記(1)または(2)の熱現像感光材料。

(4) 予め一般式(2)で表される化合物を感光性ハロゲン化銀に添加した後に、この感光性ハロゲン化銀を塗布液の調製時に添加する上記(2)または(3)の熱現像感光材料。

(5) 一般式(2)中のRが含窒素芳香族ヘテロ環基である上記(2)～(4)のいずれかの熱現像感光材料。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明の熱現像感光材料は、支持体の少なくとも一方の面に感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層を有するものであり、感光性ハロゲン化銀は一般式

(1)で表される増感色素によって分光増感されている。そして、本発明の感光性層の主バインダーは、水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能で、25℃60%RHにおける平衡含水率が2重量%(w%)以下のポリマー(以降「本発明のポリマー」という。)であり、感光性層は溶媒の30重量%以上が水である塗布液を用いて塗設されたものである。また、感光性層上には親水性高分子および/または水性エマルジョンを用いて形成された耐水性保護層が設けられている。

【0019】本発明において、上記のようなポリマーを用いることによって、30重量%以上の水を含有する水系溶媒を塗布溶媒に用いた感光性層の塗設が可能となり、有機溶剤を用いた塗布に比べ、環境面、コスト面で有利となる。そして、このような感光材料において、高感度、低カブリであるなど写真性能に優れ、かつ経時による写真性能の低下がなく、しかも画像保存性、銀色調に優れたものとなる。これに対し、一般式(1)で表される増感色素とは異なる、例えばシアニン色素のような他種の増感色素を用いると、カブリが上昇し感度が低下するなど写真性能が劣ったものになる。また経時による写真性能の低下が大きく、画像保存性が劣化する。一方、耐水性保護層を設けないものとする、カブリの上昇および感度の低下が大きいなど写真性能の低下が著しい。また経時による感度の低下が著しいなど、経時による写真性能の低下が大きくなり、さらには画像保存性が悪化し、銀色調が悪くなる。そして、本発明の効果は、一般式(1)で表される増感色素を感光性ハロゲン化銀の調製時に添加することによって、また一般式(2)で表される化合物を好ましくはハロゲン化銀の調製時に添加することによって、さらに向上する。

【0020】本発明の熱現像感光材料の感光性層に用いるポリマーについて詳述する。

【0021】本発明のポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70重量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアル

コール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げるができる。

【0022】なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0023】本発明でいう「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量 $W_1$ と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量 $W_0$ を用いて以下のように表すことができる。

25℃60%RHにおける平衡含水率 =  $\{(W_1 - W_0) / W_0\} \times 100$  (重量%)

【0024】含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【0025】実際の測定は後記実施例に示すようにして行うことができる。

【0026】本発明のポリマーは、前述の水系溶媒に可溶または分散可能で25℃60%RHにおける平衡含水率が2重量%以下であれば特に制限はない。これらのポリマーのうち、水系溶媒に分散可能なポリマーは特に好ましい。

【0027】本発明のポリマーの25℃60%RHにおける平衡含水率は2重量%以下であることが必要であるが、好ましくは0.01重量%以上1.5重量%以下、さらに好ましくは0.02重量%以上1重量%以下が望ましい。

【0028】本発明において好ましい対応としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂(例えばSBR樹脂)、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよい。ポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0029】本発明のポリマーは、これらのポリマーが水系分散媒に分散した状態で用いられる。ここで水系とは、組成の30重量%以上が水である分散媒をいう。分散状態としては乳化分散したもの、ミセル分散したもの、更に分子中に親水性部位を持ったポリマーを分子状態で分散したものなど、どのようなものでもよいが、これら

のうちにラテックスが特に好ましい。

【0030】ここでいうポリマーラテックスとは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。

【0031】なお、本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。

【0032】分散粒子の平均粒径は1~50000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はない。

【0033】好ましいポリマーの具体例としては以下のものを挙げることができる。

【0034】P-1; -MMA<sub>50</sub> -EA<sub>45</sub> -MAA<sub>5</sub> -のラテックス (分子量37000)

P-2; -MMA<sub>70</sub> -2EHA<sub>20</sub> -St<sub>5</sub> -AA<sub>5</sub> -のラテックス (分子量40000)

P-3; -St<sub>70</sub> -Bu<sub>25</sub> -AA<sub>5</sub> -のラテックス (分子量60000)

P-4; -St<sub>60</sub> -Bu<sub>35</sub> -DVB<sub>3</sub> -MAA<sub>2</sub> -のラテックス (分子量150000)

P-5; -VC<sub>50</sub> -MMA<sub>20</sub> -EA<sub>20</sub> -AN<sub>5</sub> -AA<sub>5</sub> -のラテックス (分子量80000)

P-6; -VDC<sub>85</sub> -MMA<sub>5</sub> -EA<sub>5</sub> -MAA<sub>5</sub> -のラテックス (分子量67000)

P-7; -Et<sub>90</sub> -MAA<sub>10</sub> -のラテックス (分子量12000)

【0035】上記構造の略号は以下のモノマーから誘導される構成単位を表す。MMA; メチルメタクリレート, EA; エチルアクリレート, MAA; メタクリル酸, 2EHA; 2エチルヘキシルアクリレート, St; スチレン, Bu; ブタジエン, AA; アクリル酸, DVB; ジビニルベンゼン, VC; 塩化ビニル, AN; アクリロニトリル, VDC; 塩化ビニリデン, Et; エチレン。また、数値はwt%であり、分子量は数平均分子量である。

【0036】以上に記載したポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル樹脂の例としては、セビアンA 4635, 46583, 4601 (以上ダイセル化学工業(株)製)、Npol Lx811, 814, 821, 820, 857 (以上日本ゼオン(株)製) など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850 (以上大日本インキ化学(株)製)、WDsize, WMS (以上イ

ーストマンケミカル製) など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40 (以上大日本インキ化学(株)製) など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C (以上大日本インキ化学(株)製)、Npol Lx416, 410, 438C, 2507 (以上日本ゼオン(株)製) など、塩化ビニル樹脂の例としては、GB 51, GB76 (以上日本ゼオン(株)製) など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502, L513 (以上旭化成工業(株)製) など、オレフィン樹脂の例としては、ケミパールSI20, SAI00 (以上三井石油化学(株)製) などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。

【0037】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5、より好ましくは50:50~90:10であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99重量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0038】本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3、P-4、市販品であるLACSTAR 3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

【0039】本発明の感光性層における主バインダーとは、感光性層における全バインダーの50wt%以上、より好ましくは70wt%以上が本発明のポリマーであることをいう。

【0040】これらのバインダーは本発明のポリマーを単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。本発明の感材の感光性層(乳剤層)には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は感光性層の全バインダーの30重量%以下、より好ましくは20重量%以下が好ましい。

【0041】本発明の感光性層のバインダーの量は(全バインダー)/(ハロゲン化銀)の重量比が400~5、より好ましくは200~10の範囲が好ましい。

【0042】本発明の感光材料の乳剤層の塗布液の溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す)は、水を30重量%以上含む水系溶媒である。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの任意の水混和性の有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水の含有率は50重量%以上、より好ましくは70重量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、

水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある。

【0043】本発明には非感性有機銀塩を用いる。本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10~30、好ましくは15~28の）長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0~10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5~70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0044】メルカプト基またはチオン基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアジアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12~22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許3,301,678号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-Hテトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体

の銀塩などを含む。例えば、米国特許4,761,361号および同第4,775,613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物をも使用することもできる。

【0045】本発明に用いることのできる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸0.01μm以上0.20μm以下、長軸0.10μm以上5.0μm以下が好ましく、短軸0.01μm以上0.15μm以下、長軸0.10μm以上4.0μm以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0046】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、円心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0047】本発明に用いることのできる有機銀塩は粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法が用いられる。有機銀塩を固体微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル)を用い、機械的に分散することができる。

【0048】有機銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、W88/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピ

ルメチルセルロース等の公知のポリマー、あるいはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0049】分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【0050】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0051】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0052】本発明の有機銀塩は所望の量で使用するが、感材1㎡当たりの塗布量で示して0.1~5g/㎡が好ましく、さらに好ましくは1~3g/㎡である。

【0053】本発明における感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20μm以下、より好ましくは0.01μm以上0.15μm以下、更に好ましくは0.02μm以上0.12μm以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、たとえば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0054】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、使用する分光増感色素が吸着した場合の分光増感効

率が高い面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀のいずれであっても良いが、本発明においては臭化銀、あるいはヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。特に好ましくはヨウ臭化銀であり、ヨウ化銀含有率は0.1モル%以上40モル%以下が好ましく、0.1モル%以上20モル%以下がより好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよいが、好ましい例として粒子表面のヨウ化銀含有率の高いヨウ臭化銀粒子を使用することができる。また、好ましくはコア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を用いることができる。構造としては好ましくは2~5重構造、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。

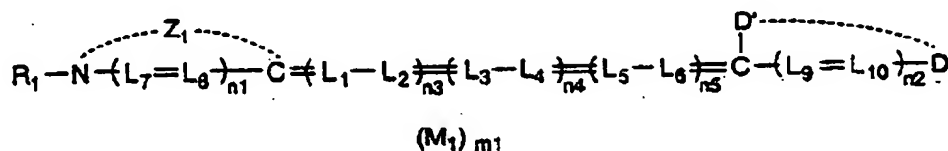
【0055】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウム、コバルト、水銀または鉄から選ばれる金属の錯体を少なくとも一種含有することが好ましい。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1nモルから10mモルの範囲が好ましく、10nモルから100μモルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。コバルト、鉄の化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体の含有量は均一でも、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0056】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0057】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いること



ができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例えば塩化金酸、カリウムクロオレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド、あるいは米国特許2,448,060号、英国特許618,061号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシグマアディクション部分を導入することにより還元増感す一般式(1)



【0062】一般式(1)中、Z<sub>1</sub>は5または6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。DおよびD'はそれぞれ非環式または環式の酸性核を形成するのに必要な原子群を表す。R<sub>1</sub>はアルキル基を表す。L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、L<sub>7</sub>、L<sub>8</sub>、L<sub>9</sub>およびL<sub>10</sub>はそれぞれメチン基を表し、これらは他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは助色団と環を形成してもよい。n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>、n<sub>4</sub>およびn<sub>5</sub>はそれぞれ0または1である。M<sub>1</sub>は電荷中和対イオンを表し、mは分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数である。

【0063】次に、一般式(1)で表される化合物をさらに詳細に説明する。

【0064】Z<sub>1</sub>は5または6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。Z<sub>1</sub>によって形成される核としては、チアゾール核、チアゾール核(例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、4,5-ジメチルチアゾール、4,5-ジフェニルチアゾール)、ベンゾチアゾール核(例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベ

ることができる。

【0058】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。

【0059】本発明において、感光性ハロゲン化銀は塗布液調製時に添加する必要がある。ここでいう塗布液調製時とは別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩およびその他写真性、塗布性に必要な素材を混合する工程を示す。混合条件については、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては、塗布液調製時にそれぞれ調製終了した感光性ハロゲン化銀粒子と有機銀塩を別々に添加する以外特に制限はないが、好ましくは本発明で用いられるバインダーと有機酸銀を混合した後、ハロゲン化銀を添加する方がより良好な結果が得られる。なお、有機銀塩は、通常、上記のように、感光性ハロゲン化銀と同一層に添加され、このような添加法が好ましいが、場合によっては、別層に添加してもよい。

【0060】本発明における増感色素は下記一般式(1)で表される。

【0061】

【化5】

ンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、5-ニトロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-ブromoベンゾチアゾール、6-ブromoベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール、5-カルボキシベンゾチアゾール、5-フェネチルベンゾチアゾール、5-フルオロベンゾチアゾール、5-クロロ-6-メチルベンゾチアゾール、5,6-ジメチルベンゾチアゾール、5,6-ジメトキシベンゾチアゾール、5-ヒドロキシ-6-メチルベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、ナフトチアゾール核(例えば、ナフト[2,1-d]チアゾール、ナフト[1,2-d]チアゾール、ナフト[2,3-d]チアゾール、5-メトキシナフト[1,2-d]チアゾール、7-エトキシナフト[2,1-d]チアゾール、8-メトキシナフト[2,

1-d] チアゾール、5-メトキシナフト [2, 3-d] チアゾール) |、チアゾリン核 (例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン、4-ニトロチアゾリン)、オキサゾール核 |オキサゾール核 (例えば、オキサゾール、4-メチルオキサゾール、4-ニトロオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール)、ベンゾオキサゾール核 (例えば、ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-プロモベンゾオキサゾール、5-フルオロベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、5-ニトロベンゾオキサゾール、5-トリフルオロメチルベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、5-カルボキシベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、6-クロロベンゾオキサゾール、6-ニトロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、5-エトキシベンゾオキサゾール)、ナフトオキサゾール核 (例えば、ナフト [2, 1-d] オキサゾール、ナフト [1, 2-d] オキサゾール、ナフト [2, 3-d] オキサゾール、5-ニトロナフト [2, 1-d] オキサゾール) |、オキサゾリン核 (例えば、4, 4-ジメチルオキサゾリン)、セレナゾール核 |セレナゾール核 (例えば、4-メチルセレナゾール、4-ニトロセレナゾール、4-フェニルセレナゾール)、ベンゾセレナゾール核 (例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-ニトロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、6-ニトロベンゾセレナゾール、5-クロロ-6-ニトロベンゾセレナゾール、5, 6-ジメチルベンゾセレナゾール)、ナフトセレナゾール核 (例えば、ナフト [2, 1-d] セレナゾール、ナフト [1, 2-d] セレナゾール) |、セレナゾリン核 (例えば、セレナゾリン、4-メチルセレナゾリン)、テルラゾール核 |テルラゾール核 (例えば、テルラゾール、4-メチルテルラゾール、4-フェニルテルラゾール)、ベンゾテルラゾール核 (例えば、ベンゾテルラゾール、5-クロロベンゾテルラゾール、5-メチルベンゾテルラゾール、5, 6-ジメチルベンゾテルラゾール、6-メトキシベンゾテルラゾール)、ナフトテルラゾール核 (例えば、ナフト [2, 1-d] テルラゾール、ナフト [2, 1-d] テルラゾール) |、テルラゾリン核 (例えば、テルラゾリン、4-メチルテルラゾリン)、3, 3-ジアルキルインドレニン核 (例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3-ジエチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-シアノインドレニン、3, 3-ジメチル-6-ニトロインドレニン、3, 3-ジメチル-5-ニトロインドレニン、3, 3-

ジメチル-5-メトキシインドレニン、3, 3, 5-メチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-クロロインドレニン)、イミダゾール核 |イミダゾール核 (例えば、1-アルキルイミダゾール、1-アルキル-4-フェニルイミダゾール、1-アリールイミダゾール)、ベンゾイミダゾール核 (例えば、1-アルキルベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-クロロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5, 6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-メトキシベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-シアノベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-フルオロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1-アルキル-6-クロロ-シアノベンゾイミダゾール、1-アルキル-6-クロロ-5-トリフルオロベンゾイミダゾール、1-アリール-5, 6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-アリール-5-クロロベンゾイミダゾール、1-アリールベンゾイミダゾール、1-アリール-5-クロロベンゾイミダゾール、1-アリール-5, 6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-アリール-5-メトキシベンゾイミダゾール、1-アリール-5-シアノベンゾイミダゾール)、ナフトイミダゾール核 (例えばアルキルナフト [1, 2-d] イミダゾール、1-アリールナフト [1, 2-d] イミダゾール)、前述のアルキル基は炭素原子1~8個のもの、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の無置換アルキル基やヒドロキシアルキル基 (例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル) が好ましい。特に好ましくはメチル基、エチル基である。前述のアリール基は、フェニル、ハロゲン (例えばクロロ) 置換フェニル、アルキル (例えばメチル) 置換フェニル、アルコキシ (例えばメトキシ) 置換フェニルを表す。|、ピリジン核 (例えば、2-ピリジン、4-ピリジン、5-メチル-2-ピリジン、3-メチル-4-ピリジン)、キノリン核 |キノリン核 (例えば、2-キノリン、3-メチル-2-キノリン、5-エチル-2-キノリン、6-メチル-2-キノリン、6-ニトロ-2-キノリン、8-フルオロ-2-キノリン、6-メトキシ-2-キノリン、6-ヒドロキシ-2-キノリン、8-クロロ-2-キノリン、4-キノリン、6-エトキシ-4-キノリン、6-フェニル-4-キノリン、8-クロロ-4-キノリン、8-フルオロ-4-キノリン、8-メチル-4-キノリン、8-メトキシ-4-キノリン、6-メチル-4-キノリン、6-メトキシ-4-キノリン、6-クロロ-4-キノリン)、イソキノリン核 (例えば、6-ニトロ-1-イソキノリン、3, 4-ジヒドロ-1-イソキノリン、6-ニトロ-3-イソキノリン) |、イミダゾ [4, 5-b] キノキサリン核 (例えば、1, 3-ジエチルイミダゾ [4, 5-b] キノキサリン、6-クロロ-1, 3-ジアリールイミダゾ [4, 5-b] キノキサリン)、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テ

10

20

30

40

50

トラゾール核、ピリミジン核を挙げることができる。

【0065】Z<sub>1</sub>として形成される核としては、好ましくは、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾイミダゾール核、2-キノリン核、4-キノリン核である。

【0066】DとD'とはそれぞれ非環式または環式の酸性核を形成するために必要な原子群を表すが、いかなる一般のメロシアン色素の酸性核の形をとることもできる。好ましい形においてDはチオカルボニル基またはカルボニル基であり、D'は酸性核を形成するために必要

な残りの原子群を表す。

【0067】DとD'は、一緒になって炭素、窒素およびカルコゲン（典型的には酸素、イオウ、セレン、およびテルル）原子からなる5員または6員の複素環を形成することができる。好ましくは次の核を完成する。

【0068】2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン、イソオキサゾリン-5-オン、2-チアゾリン-4-オン、チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-2, 4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2, 4-ジチオン、イソローダニン、インダン-1, 3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1, 1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、インダゾリン-3-オン、2-オキソインダゾリニウム、3-オキソインダゾリニウム、5, 7-ジオキソ-6, 7-ジヒドロチアゾロ[3, 2-a]ピリミジン、シクロヘキササン-1, 3-ジオン、3, 4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クロマン-2, 4-ジオン、インダゾリン-2-オン、またはピリド[1, 2-a]ピリミジン-1, 3-ジオンの核および、これらの核を形成しているカルボニル基もしくはチオカルボニル基をケトメチレンやシアノメチレンなどの構造を有する活性メチレン化合物の活性メチレン位で置換したエキソメチレン構造を有する核。

【0069】さらに好ましくは、3-アルキルローダニン、3-アルキル-2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン、3-アルキル-2-チオヒダントインであり、さらに分子中にカルボキシル基を少なくとも1個有するものが特に好ましい。

【0070】核に含まれる窒素原子に結合している基は水素原子、炭素数1~18、好ましくは1~7、特に好ましくは1~4のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル）、置換アルキル基（例えば、アラルキル基（例えば、ベンジル、2-フェニルエチル）、ヒドロキシアルキル基（例え

ば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、メルカプトアルキル基（例えば、2-メルカプトエチル）、カルボキシアルキル基（例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル）、アルコキシアルキル基（例えば、2-メトキシエチル、2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル、2-（2-メトキシエトキシ）エチル）、アリーロキシアルキル基（例えば、1-ナフチルオキシ）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-[3-スルホプロポキシ]エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル）、スルファトアルキル基（例えば、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、アリールチオアルキル基（例えば、フェニルチオエチル）、複素環置換アルキル基（例えば、2-（ピロリジン-2-オン-1-イル）エチル、テトラヒドロフルリル、2-モルホリノエチル）、2-アセトキシエチル、カルボメトキシメチル、2-メタンスルホニルアミノエチル）、アリル基、アリール基（例えば、フェニル、2-ナフチル）、置換アリール基（例えば、4-カルボキシフェニル、4-スルホフェニル、3-クロロフェニル、3-メチルフェニル）、複素環基（例えば、2-ピリジル、2-チアゾリル、5-ピラゾリル、3-メチル-5-ピラゾリル）が好ましい。

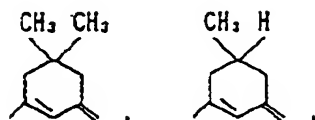
【0071】さらに好ましくは、無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル）、カルボキシアルキル基（例えば、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル）である。

【0072】核に含まれる炭素原子はZ<sub>1</sub>のところの多環性核の置換基として挙げた基で置換されていてもよい。

【0073】L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、L<sub>7</sub>、L<sub>8</sub>、L<sub>9</sub>およびL<sub>10</sub>はそれぞれメチン基または置換メチン基（例えば置換もしくは無置換のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、2-カルボキシエチル基）、置換もしくは無置換のアリール基（例えば、フェニル基、o-カルボキシフェニル基）、複素環基（例えば、チエニル基、バルビツール酸）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基）、アミノ基（例えば、N、N-ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N-メチルピペラジノ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基）などで置換されたものなど）を表し、また、他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは助色団と環を形成することもできる。

【0074】L<sub>2</sub>とL<sub>4</sub>、L<sub>3</sub>とL<sub>5</sub>のうちどちらか一方の組は互いに環を形成することが好ましい。

【0075】 $L_2$ と $L_4$ が形成する環として特に好ましい環構造を次に挙げる。



【0076】

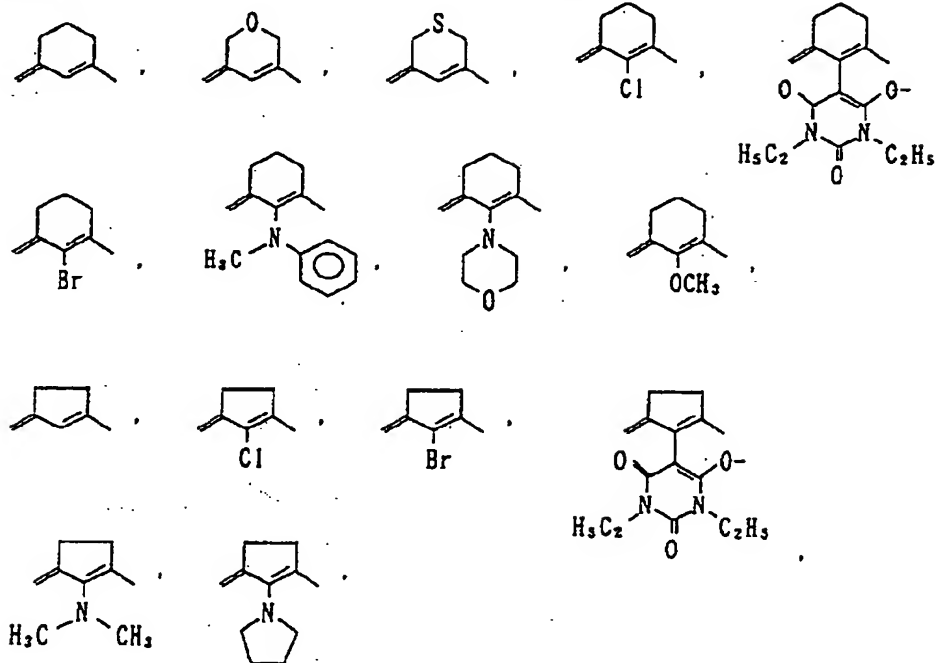
【化6】



【0077】 $L_3$ と $L_5$ が形成する環として特に好ましい環構造を次に挙げる。

【0078】

【化7】



【0079】 $L_4$ として好ましくは、無置換メチン基であるか、無置換アルキル基（例えばメチル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アミノ基（例えば、N、N-ジフェニルアミノ）、ハロゲン原子（例えば塩素）で置換されたメチン基または前述のDとD'で表されるような酸性核で置換されたメチン基である。

【0080】他のLとして好ましくは無置換メチン基である。

【0081】 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ および $n_5$ はそれぞれ0または1を表す。

【0082】 $R_1$ はアルキル基を表す。

【0083】 $R_1$ として好ましくは、炭素数18以下の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル）、または置換アルキル基（例えば、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素である。）、ヒドロキシ基、炭素数8以

下の置換されてもよいアルコシカルボニル基（例えば、メトシカルボニル、エトシカルボニル、フェノシカルボニル、ベンジルオシカルボニル）、炭素数8以下の置換されてもよいアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ）、炭素数20以下の置換されてもよいアリールオキシ基（例えば、フェノキシ、p-トリルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ、6-メトキシ-1-ナフチルオキシ）、炭素数3以下の置換されてもよいアシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ）、炭素数8以下の置換されてもよいアシル基（例えば、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル、メシル）、炭素数10以下の置換されてもよいアシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、2-メルカプト-6-ベンゾイミダゾリルカルボニルアミノ基）、炭素数8以下の置換されてもよいカルバモイル基（例えば、カルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、モルホリ

ノカルボニル、ピペリジノカルボニル)、炭素数8以下の置換されてもよいスルファモイル基(例えば、スルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、モルホリノスルホニル、ピペリジノスルホニル)、または炭素数10以下の置換されてもよいアリール基(例えば、フェニル、4-クロルフェニル、4-メチルフェニル、 $\alpha$ -ナフチル)で置換された炭素数18以下のアルキル基が挙げられる。

【0084】好ましくは無置換アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基)、カルボキシアルキル基(例えば、2-カルボキシエチル基、カルボキシメチル基)、スルホアルキル基(例えば、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルホブチル基)である。

【0085】 $M_1$ は電荷中和対イオンを表し、 $m_1$ は分子内の電荷を中和するのに必要な0以上の整数を表す。

【0086】( $M_1$ ) $m_1$ は、色素のイオン電荷を中和するために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在または不存在を示すために式の中に含まれている。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷をもつかどうかは、その助色団および

置換基に依存する。典型的な陽イオンは無機または有機のアンモニウムイオンおよびアルカリ金属イオンであり、一方、陰イオンは具体的に無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、例えばハロゲン陰イオン(例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン)、置換アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えば、目メチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。

【0087】好ましくは、アンモニウムイオン、ヨウ素イオン、p-トルエンスルホン酸イオンである。

【0088】以下に一般式(1)で表されるメチン色素の典型的な例を挙げるが、これに限定されるものではない( $R_3$ はHまたはLのところのメチル等の置換基)。

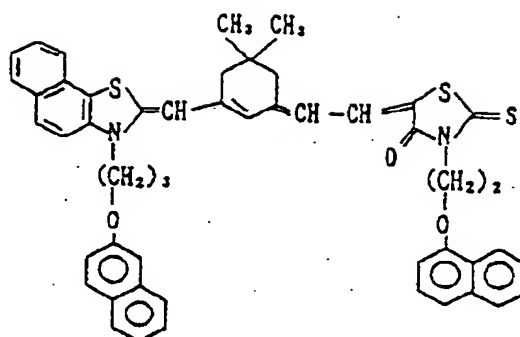
【0089】

【化8】

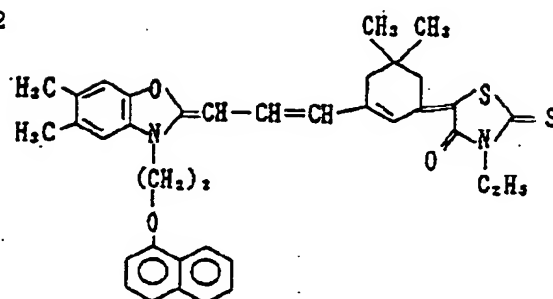
23

24

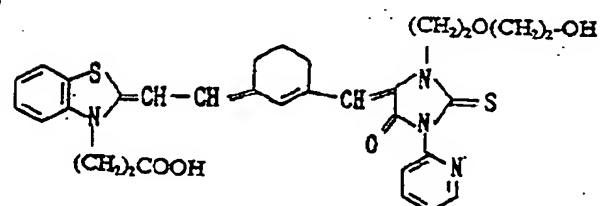
D - 1



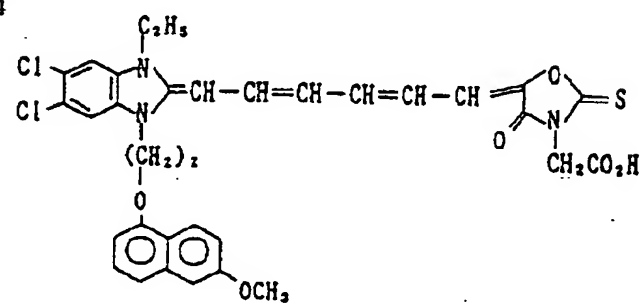
D - 2



D - 3



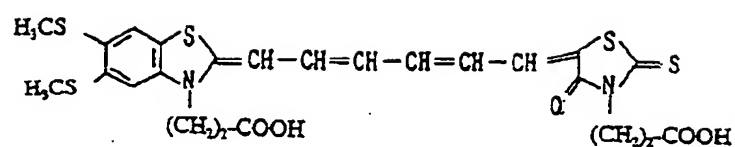
D - 4



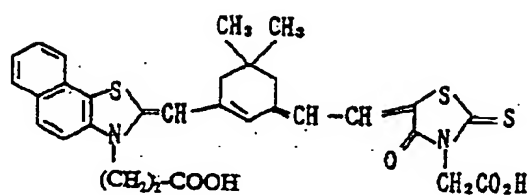
25

26

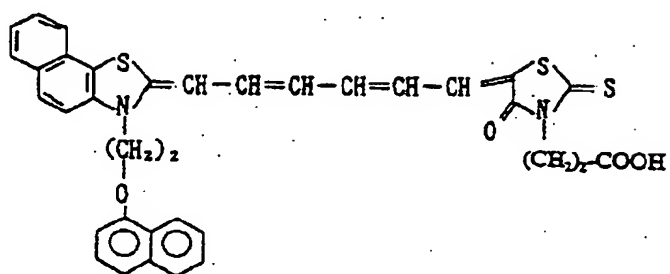
D - 5



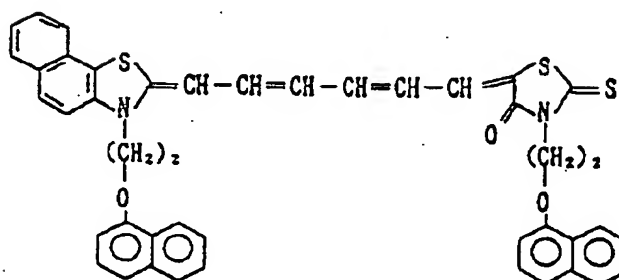
D - 6



D - 7



D - 8



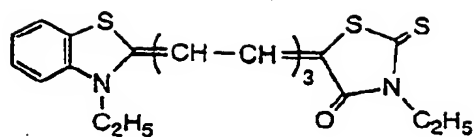
【0091】

【化10】

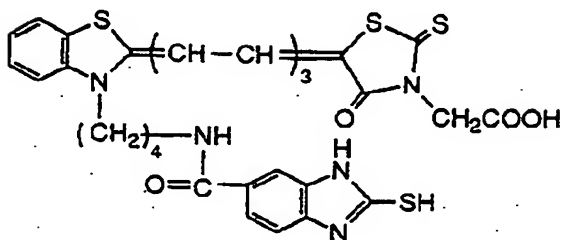
27

28

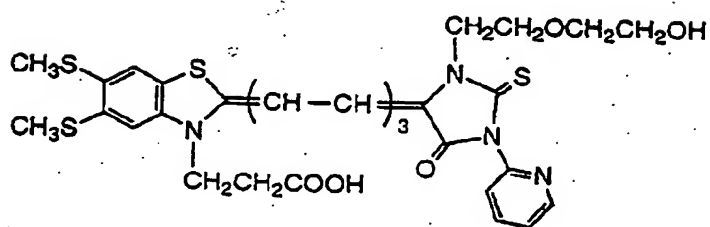
D - 9



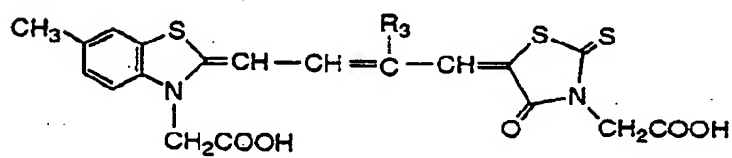
D - 10



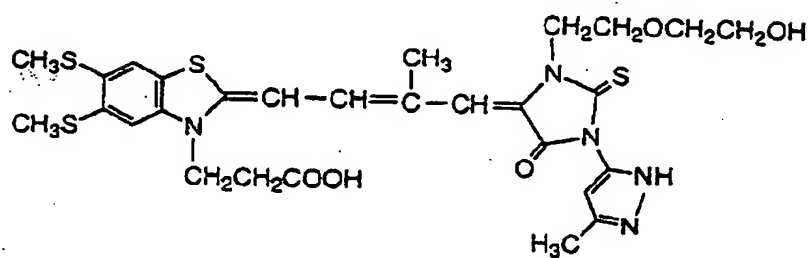
D - 11



D - 12



D - 13



【0092】

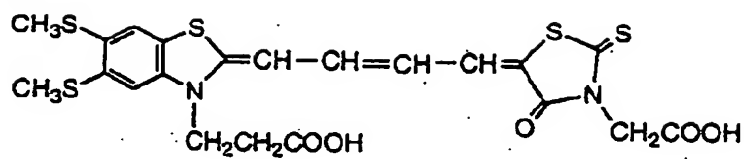
【化11】



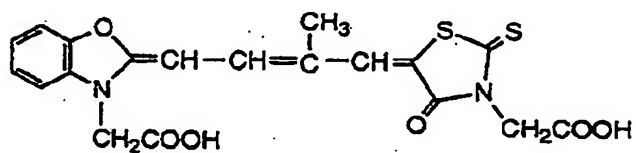
29

30

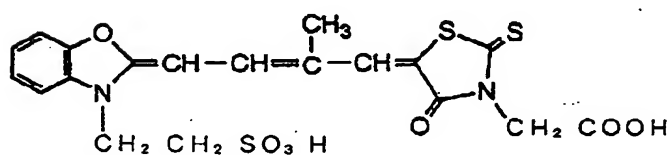
D - 1 4



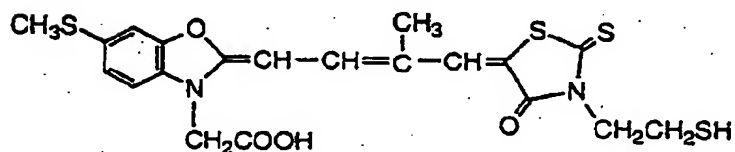
D - 1 5



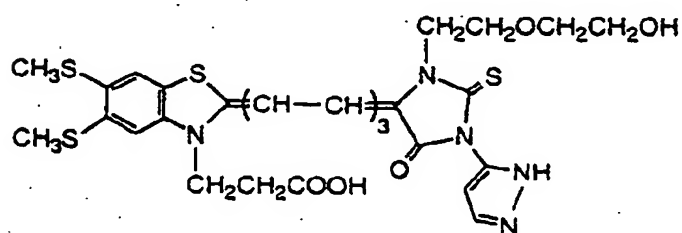
D - 1 6



D - 1 7



D - 1 8



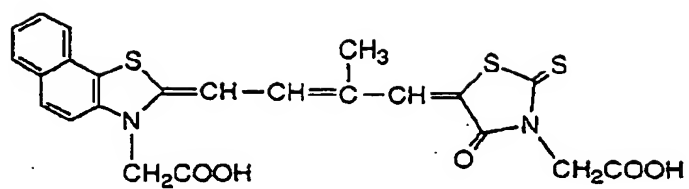
【0093】

【化12】

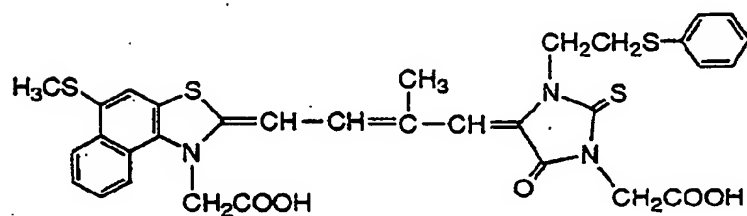
31

32

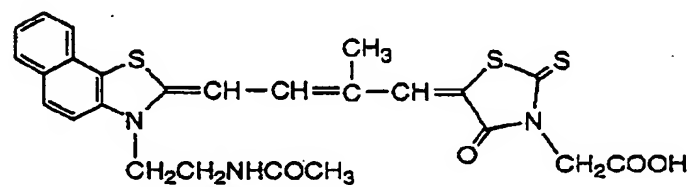
D - 1 9



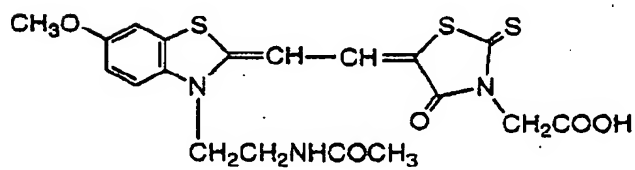
D - 2 0



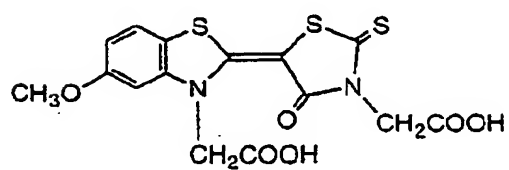
D - 2 1



D - 2 2



D - 2 3



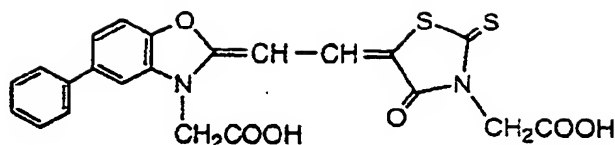
【0094】

【化13】

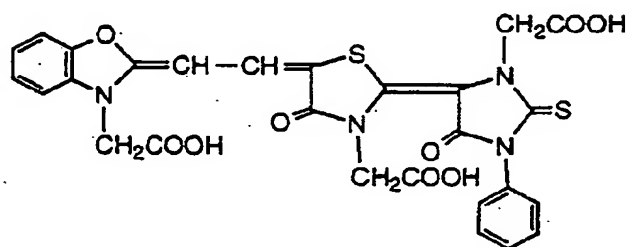
33

34

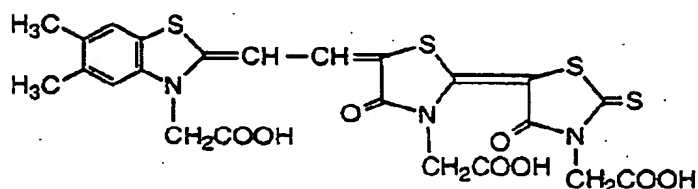
D - 2 4



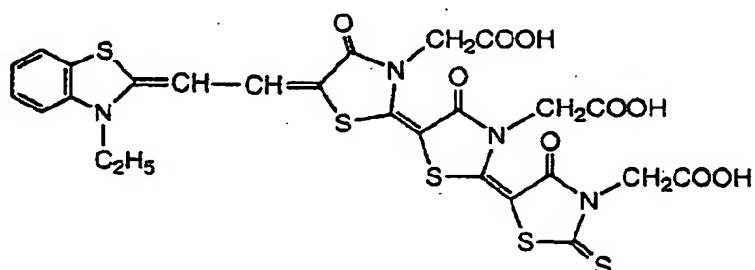
D - 2 5



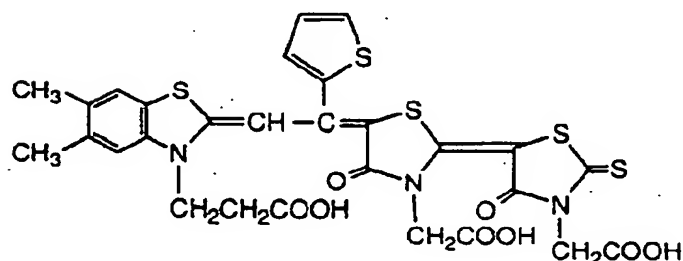
D - 2 6



D - 2 7



D - 2 8



40

【0095】本発明に用いられる一般式(1)で表されるメロシアン色素は以下の文献に記載の方法に基づいて合成することができる。

【0096】a) エフ・エム・ハーマー(F. M. Hamer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・シアニン・ダイ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine dyes and related compounds-)

(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ John Wiley & Sons社・ニューヨーク、ロンドン、1964年刊)

【0097】b) デー・エム・スターマー(D. M. Sturme

r) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry-)」第8章、第4節第482~515頁(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ John Wiley & Sons社・ニューヨーク、ロンドン、1977年刊)

【0098】c) ジュルナル・オルガニクス・ヒミー(Zh. Org. Khim)第17巻第1号第167~169頁(1981年)、第15巻第2号第400~407頁(1979年)、第14巻第10号第2214~222

50

1頁(1978年)、第13巻第11号第2440~2443頁(1977年)、第19巻第10号第2134~2142頁(1982年)、ウクラインスキー・ヒミチエスキー・ジュルナール(Ukr. Khim Zh.)第40巻第6号第625~629頁(1974年)、ヒミヤ・ゲテロチエスキフ・ソエダイネーニー(Khim Geterotsikl. soedin.)第2号第175~178頁(1976年)、露国特許420643号、同341823号、特開昭59-217761号、米国特許4334000号、同3671648号、同3623881号、同3573921号、欧州特許288261A1号、同102781A2号、同730008A2号、特開昭49-46930号、特開平3-243944号。

【0099】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質は Research Disclosure176巻17643(1978年12月発行)第23頁1VのJ項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0100】本発明に用いられる増感色素は2種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加するには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセロソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、NNジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0101】また、米国特許3,469,987号明細書等に開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等に開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許3,822,135号、同4,006,025号明細書等を開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号に開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用い

ることもできる。

【0102】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であつてもよい。例えば米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱銀工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0103】一般式(1)で表される増感色素の添加時期は上記のどこで添加しても良いが、好ましくはハロゲン化銀粒子形成後、水系溶媒の塗布液にハロゲン化銀を添加する前までの間に添加することが好ましい。また本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ~1モルが好ましく、 $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ モルがさらに好ましい。

【0104】続いて、一般式(2)で表される化合物について詳細に説明する。

【0105】Rは脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Rで表される脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~22、更に好ましくは炭素数1~20であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、オクタデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、更に好ましくは炭素数2~16であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、更に好ましくは炭素数2~16であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。))であり、置換基を有してもよい。Rで表される脂肪族炭化水素基として好ましくはアルキル基である。

【0106】Rで表されるアリール基は、単環または縮環していてもよく、好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、更に好ましくは炭素数6~16の単環

10

20

30

40

50

または二環のアリール基(例えばフェニル、ナフチル等)であり、置換基を有してもよい。Rで表されるアリール基として好ましくは、フェニル基、ナフチル基であり、より好ましくはフェニル基である。

【0107】Rで表されるヘテロ環基は、N、OまたはSの少なくとも一つの原子を含む3ないし10員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

【0108】ヘテロ環基として好ましくは、5ないし6員の不飽和ヘテロ環基であり、より好ましくは5ないし6員の芳香族ヘテロ環基である。更に好ましくは窒素原子を含む5ないし6員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくは窒素原子を1ないし4原子含む5ないし6員の芳香族ヘテロ環基であり、縮合環を有することも好ましく、置換基を有してもよい。

【0109】ヘテロ環の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、イミダゾリン、チアゾリン、オキサゾリン、インドリン、ピラゾリン、チオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ビリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンズセレナゾール、インドレニン、テトラアザインデン、ペリミジンなどが挙げられる。ヘテロ環として好ましくは、イミダゾール、ピラゾール、ビリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、インドレニン、テトラアザインデン、ペリミジンであり、より好ましくはビリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、テトラアザインデンであり、更に好ましくは、トリアゾール、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、であり、特に好ましくはベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾールであり、最も好ましくはベンズイミダゾールである。

【0110】Rで表される脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基の置換基としては、例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ビバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ヘキサノイルアミノ、オクタノイルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミ

ノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ヘプチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基(スルホナト基も含む)、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基(例えばイミダゾール、ピリジル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、チアゾリルなどが挙げられる。))などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、二つ以上の置換基が互いに結合して5ないし7員の炭素環(シクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、シクロヘプタトリエン等)を形成してもよい。

【0111】置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウ

レイド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、スルホ基(スルホナト基を含む)、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、ハロゲン原子、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、ハロゲン原子、ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基である。

【0112】Rとして好ましくはヘテロ環であり、より好ましくは縮合環を有していてもよい5ないし6員の不飽和ヘテロ環基であり、更に好ましくは縮合環を有していてもよい5ないし6員の芳香族ヘテロ環基である。特に更に好ましくは縮合環を有していてもよい窒素原子を1ないし4原子含む5ないし6員の芳香族ヘテロ環基である。

【0113】Mは水素原子またはカチオンを表す。Mで表されるカチオンは、有機または無機のカチオンを表し、例えばアルカリ金属イオン(Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>など)、アルカリ土類金属イオン(Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>など)、アンモニウム(アンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、1, 2-エタンジアンモニウムなど)、ピリジニウム、イミダゾリウム、ホスホニウム(テトラブチルホスホニウムなど)などが挙げられる。Mとして好ましくは水素原子、アルカリ金属イオンであり、より好ましくは水素原子である。

【0114】nは分子が中性となるように決定される数を表す。例えばRが一価のカチオンであればnは0である。Rが中性であり、Mが一価のカチオンの場合、nは1となる。

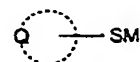
【0115】また一般式(I)で表される化合物は、その共役異性体であってもよい。

【0116】一般式(I)で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式(2-a)で表される化合物である。

【0117】

【化14】

一般式(2-a)



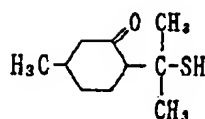
【0118】一般式(2-a)中、Mは一般式(2)におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Qは含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表

す。Qで形成される含窒素芳香族ヘテロ環としては、例えばピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンズセレナゾール、テトラアザインデン、ペリミジンなどが挙げられ、さらにこれらに環が縮合したものであってもよい。好ましくはイミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジ

1.



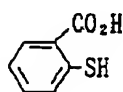
2.



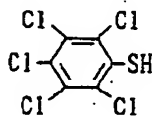
4.



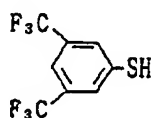
5.



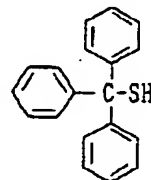
7.



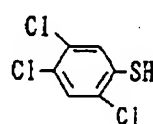
8.



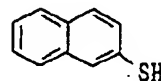
3.



6.



9.

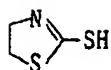


【0121】

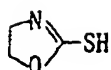
【化16】

43

10.

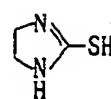


11.

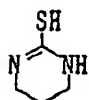


44

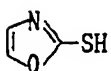
12.



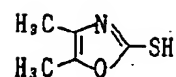
13.



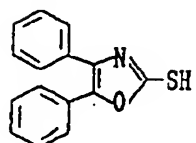
14.



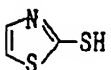
15.



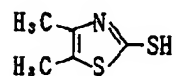
16.



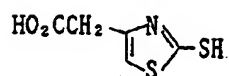
17.



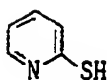
18.



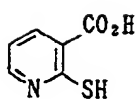
19.



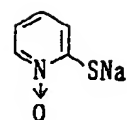
20.



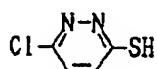
21.



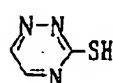
22.



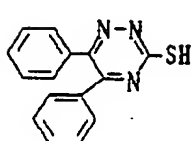
23.



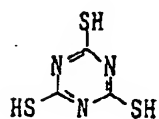
24.



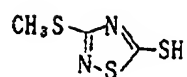
25.



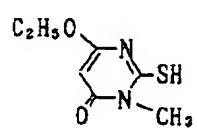
26.



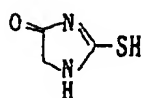
27.



28.



29.



40

【0122】

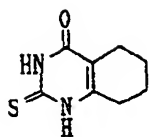
【化17】



45

46

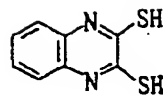
30.



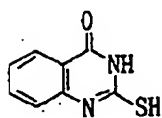
31.



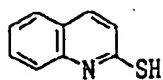
32.



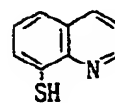
33.



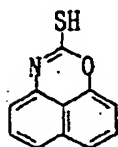
34.



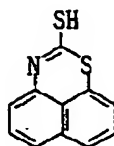
35.



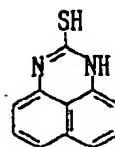
36.



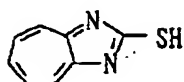
37.



38.



39.



【0123】

【化18】

30

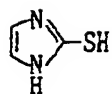
40

50

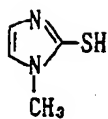
47

48

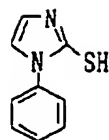
40.



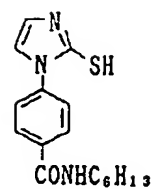
41.



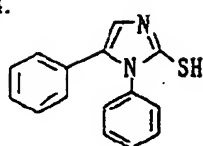
42.



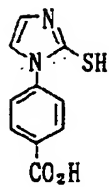
43.



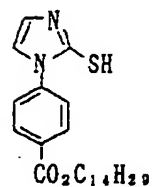
44.



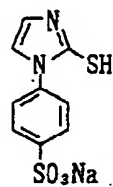
45.



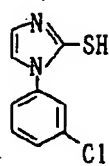
46.



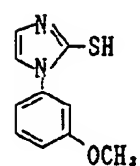
47.



48.



49.



【0124】

【化19】

30

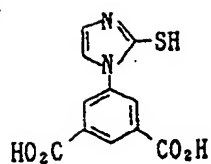
40

50

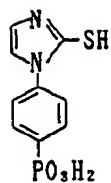
49

50

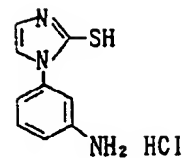
50.



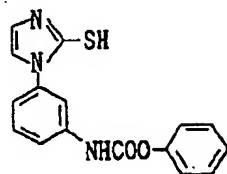
51.



52.



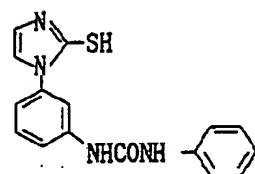
53.



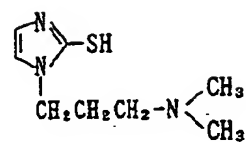
54.



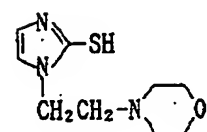
55.



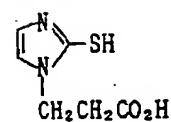
56.



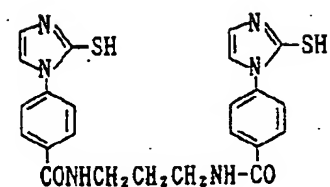
57.



58.



59.



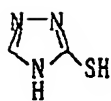
【0125】

【化20】

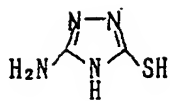
51

52

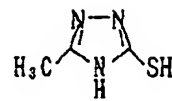
60.



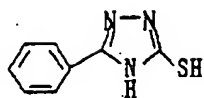
61.



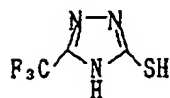
62.



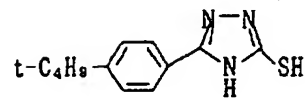
63.



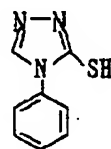
64.



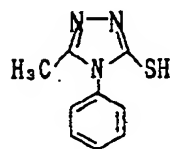
65.



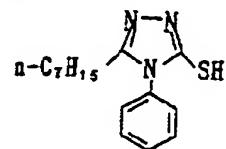
66.



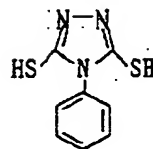
67.



68.



69.



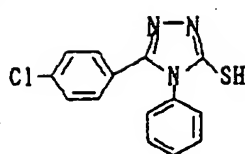
【0126】

30 【化21】

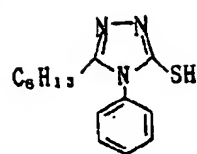
53

54

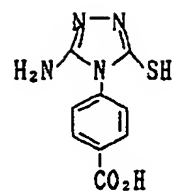
70.



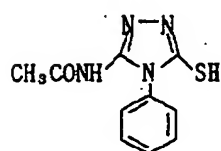
71.



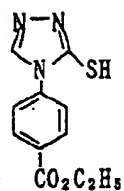
72.



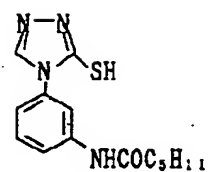
73.



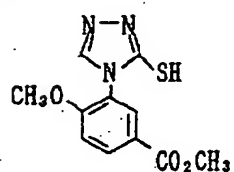
74.



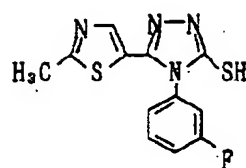
75.



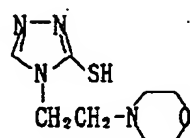
76.



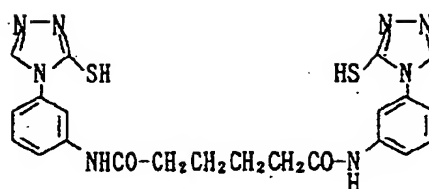
77.



78.



79.

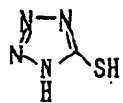


【0127】

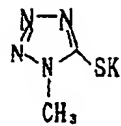
【化22】

55

80.

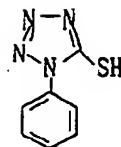


81.

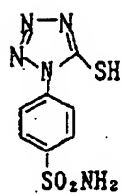


56

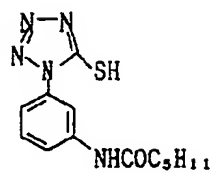
82.



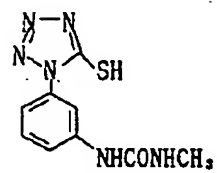
83.



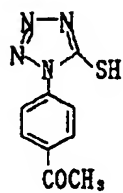
84.



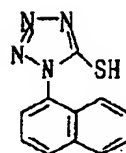
85.



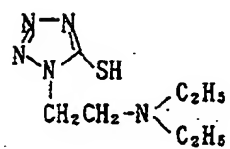
86.



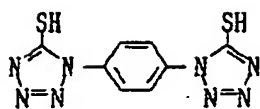
87.



88.



89.



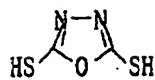
【0128】

【化23】

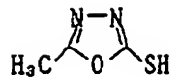
57

58

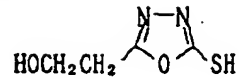
90.



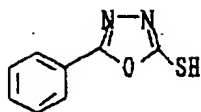
91.



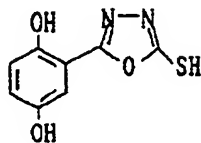
92.



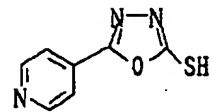
93.



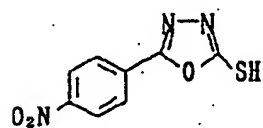
94.



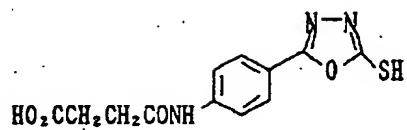
95.



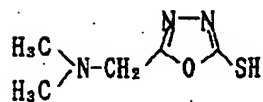
96.



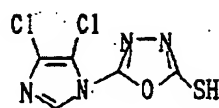
97.



98.



99.



【0129】

30

【化24】

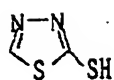
40

50

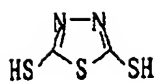
59

60

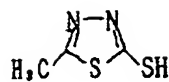
100.



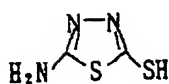
101.



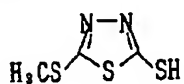
102.



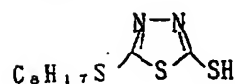
103.



104.



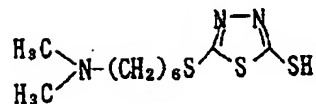
105.



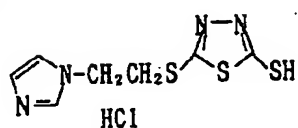
106.



107.



108.



HCl

109.



110.



111.



【0130】

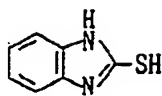
【化25】



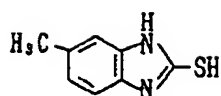
61

62

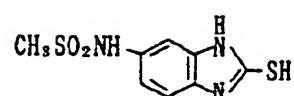
112.



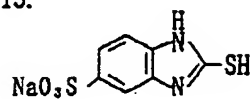
113.



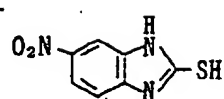
114.



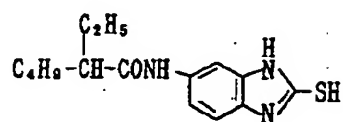
115.



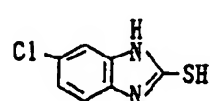
116.



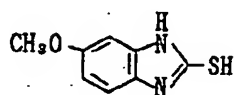
117.



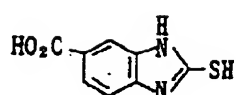
118.



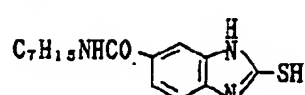
119.



120.

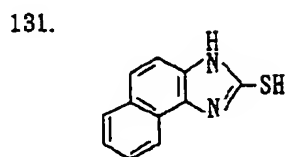
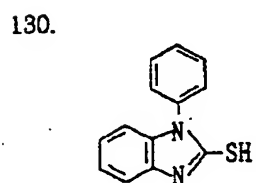
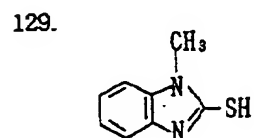
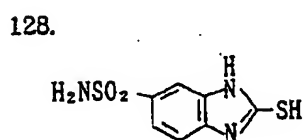
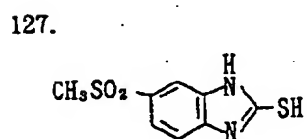
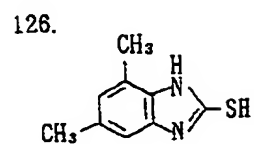
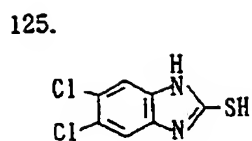
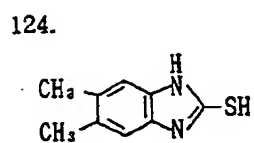
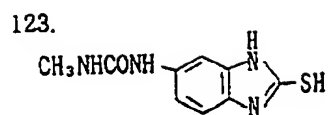
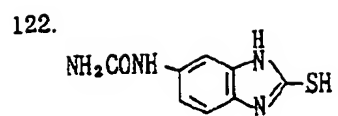


121.



【0131】

【化26】



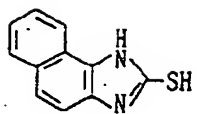
【0132】

【化27】

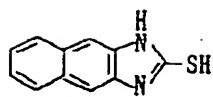
65

66

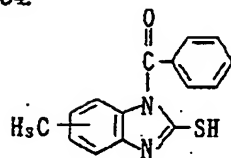
132.



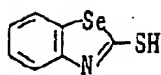
133.



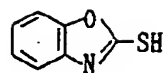
134.



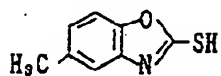
135.



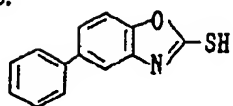
136.



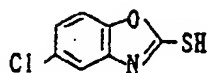
137.



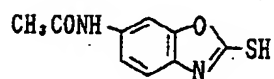
138.



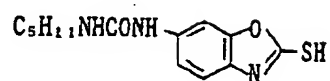
139.



140.



141.



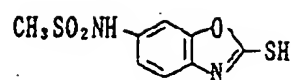
【0133】

【化28】

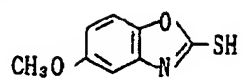
67

68

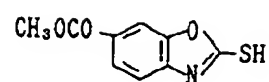
142.



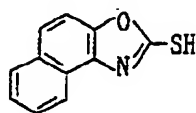
143.



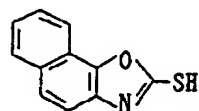
144.



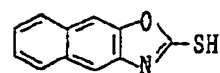
145.



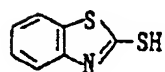
146.



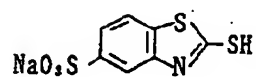
147.



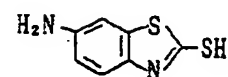
148.



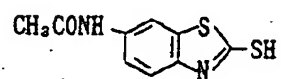
149.



150.

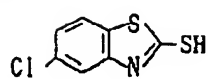


151.



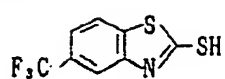
【0134】

152.

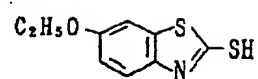


【化29】

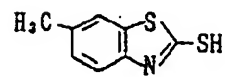
153.



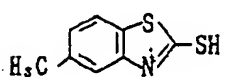
154.



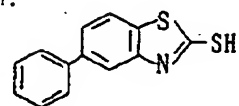
155.



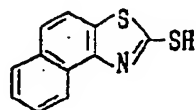
156.



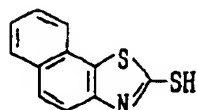
157.



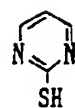
158.



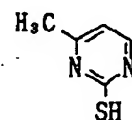
159.



160.



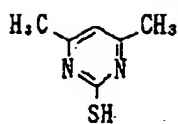
161.



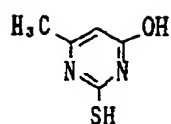
【0135】

【化30】

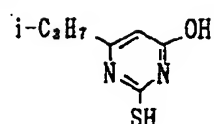
162.



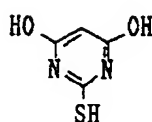
163.



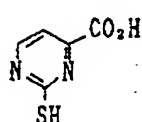
164.



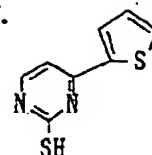
165.



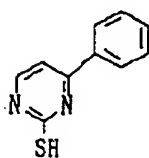
166.



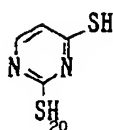
167.



168.



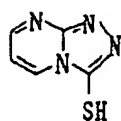
169.



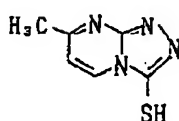
【0136】

【化31】

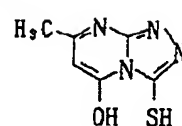
170.



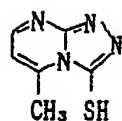
171.



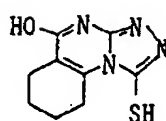
172.



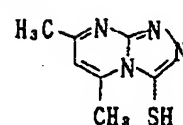
173.



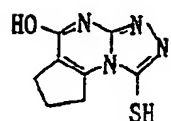
174.



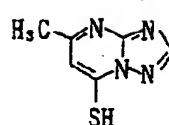
175.



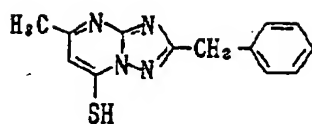
176.



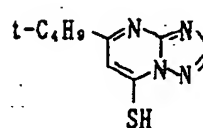
177.



178.



179.



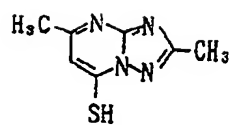
71

72

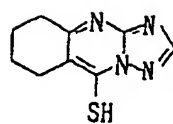
【0137】

【化32】

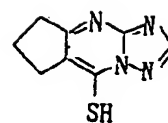
180.



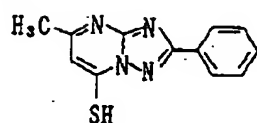
181.



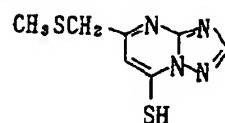
182.



183.



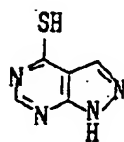
184.



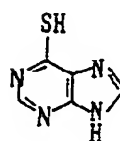
185.



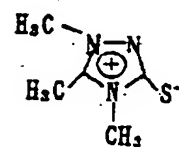
186.



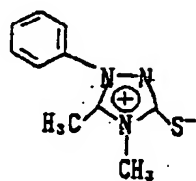
187.



188.



189.

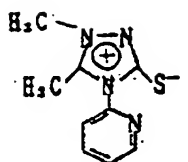


【0138】

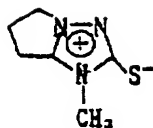
【化33】

73

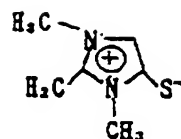
190.



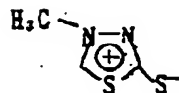
191.



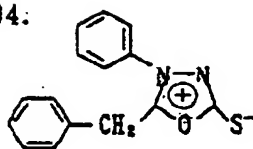
192.



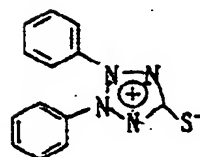
193.



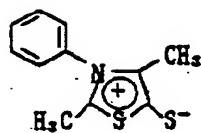
194.



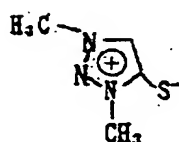
195.



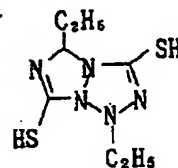
196.



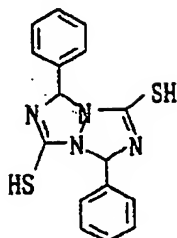
197.



198.



199.



【0139】本発明の一般式(2)の化合物は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0140】本発明で用いられる、一般式(2)の化合物の添加量については特別な制限はないが、ハロゲン化銀と有機酸銀の合計の銀1モル当たり $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モルの範囲が好ましく、特に好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-1}$ モルの範囲である。添加量が少なくと本発明の実効が得られず、添加量が多くなりすぎると、経時保存性および熱現像時のカブリを悪化させることがある。

【0141】本発明に用いる一般式(2)の化合物の添加時期は、これまで有用であることが認められている、いかなる工程中であってもよい。例えば、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱銀工程および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、

塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、あらかじめ一般式(2)の化合物を添加した塗布液にハロゲン化銀を添加してもよい。

【0142】同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0143】本発明に用いる一般式(2)の化合物の添加時期は上記のどこで添加しても良いが、好ましくは塗布液にハロゲン化銀を添加する前にハロゲン化銀に添加するのが好ましい。

【0144】有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金

属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であつてよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5~50% (モル) 含まれることが好ましく、10~40% (モル) で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10~50% (モル) と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであつてもよい。

【0145】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,667,958号、同3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、独国特許2,321,328号、欧州特許692,732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体；2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチル、6,6-ジプロモ-2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキ

ソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチルフェノール)、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど)；アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど)；ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0146】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0147】画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させるうえでも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モルあたりの0.1~50% (モル) の量含まれることが好ましく、0.5~20% (モル) 含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであつてもよい。

【0148】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英国特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジン



ジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサントリフルオロアセテート)；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド、(例えば、(NNジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびNN(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、NN-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリプロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール))；ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジノンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体；フタラジンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンゾオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H,2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H,2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

【0149】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動

ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0150】本発明におけるハロゲン化銀乳剤または/および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許2,131,038号および同2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許2,886,437号および同2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許3,235,652号に記載のスルホカテコール、英国特許623,448号に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許4,108,665号および同4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許4,128,557号および同4,137,079号、同4,138,365号および同4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許4,411,985号に記載のリン化合物などがある。

【0151】本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許5,340,712号、同5,369,000号、同5,464,737号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0152】本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0153】本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは1nモル～1mモル、さらに好ましくは10nモル～100μmモルの範囲である。

【0154】本発明における熱現像感光材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4,784,939号、同4,152,160号、特願平8-151242号、同8-151241

号、同8-98051号などに記載の化合物が挙げられる。本発明の安息香酸類は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり1 $\mu$ モル以上2モル以下が好ましく、1mモル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0155】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0156】本発明における感光性層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許2,588,765号および同3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許955,061号に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。

【0157】本発明にはヒドラジン誘導体を使用しても良い。本発明にヒドラジン誘導体を使用する場合は、特願平6-47961号に記載の一般式(I)の化合物が用いられる。具体的には、同明細書に記載のI-1~I-53で表される化合物が用いられる。

【0158】また下記のヒドラジン誘導体も好ましく用いられる。

【0159】特公平6-77138号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~18頁に記載の1~38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1~化合物4-10、28頁~36頁に記載の化合物5-1~5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1~化合物6-7。特開平6-289520号に記載の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁~7頁に記載の化合物1-1)~1-17)および2-1)。特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁~19頁に記載の化合物。特開平6-313951号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁~5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5頁~10頁に記載の化合物1-1~1-38。特開平7-77783号に記載の一般式(II)で表される化合物で、具体的

には同公報10頁~27頁に記載の化合物II-1~II-102。特開平7-104426号に記載の一般式(H)および一般式(Hb)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~15頁に記載の化合物H1~H44。特願平7-191007号に記載のヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)、一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)、一般式(E)、一般式(F)で表される化合物で、具体的には同明細書に記載の化合物N1~N30。特願平7-191007号に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同明細書に記載の化合物D1~D55。

【0160】本発明にヒドラジン系造核剤を使用する場合は、適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。

【0161】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0162】本発明にヒドラジン系造核剤を使用する場合は、支持体に対してハロゲン化銀乳剤層側のハロゲン化銀乳剤層(感光層)あるいは他の親水性コロイド層のどの層に添加してもよいが、ハロゲン化銀乳剤層あるいはそれに隣接する親水性コロイド層に添加することが好ましい。

【0163】本発明の造核剤添加量はハロゲン化銀1モルに対し1 $\mu$ ~10mモルが好ましく、10 $\mu$ ~5mモルがより好ましく、20 $\mu$ ~5mモルが最も好ましい。

【0164】本発明における感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネート、ゼラチン、多糖類やこれらの混合物などがある。

【0165】本発明における乳剤層もしくは乳剤層の保護層には、米国特許3,253,921号、同2,274,782号、同2,527,583号および同2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許3,282,699号に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量

としては露光波長での吸光度が0.1~3が好ましく、0.2~1.5が特に好ましい。

【0166】本発明における乳剤層もしくは乳剤層の保護層には、艶消剤、例えばデンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許2,992,101号および同2,701,245号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が200秒以上10000秒以下が好ましく、特に300秒以上10000秒以下が好ましい。

【0167】本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上の一またはそれ以上の層に含有される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、還元剤（現像剤）およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。また、有機銀塩を含む第1乳剤層、他の成分を単独に含むか両層に分配させた第2層、さらに保護トップコートを含んでなる三層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色について上記二層の組合せを含んでよく、また、米国特許4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許4,460,681号に記載されているように、各乳剤層（感光性層）の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0168】本発明の感光層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料を用いることができる。本発明の感光性層に用いる染料としてはいかなるものでもよいが、例えばピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料（例えば特開平5-341441号記載の化合物1~9、特開平5-165147号記載の化合物3-6~18および3-23~38など）、アゾメチン染料（特開平5-341441号記載の化合物17~47など）、インドアニリン染料（例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10~11など）およびアゾ染料（特開平5-341441号記載の化合物10~16）が挙げられる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められ

るが、一般的に感材1m<sup>2</sup>当たり1μg以上1g以下の範囲で用いることが好ましい。

【0169】本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

【0170】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、このような染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5,380,635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

【0171】本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層（乳剤層）を有し、他方の側にバック層（バックリング層）を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0172】本発明において片面感光材料は、搬送性改良のためにマット剤を添加しても良い。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マット剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-α-メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セル

ロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものをを用いることができる。本発明の実施に際しては $0.1\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ の粒径のものをを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は感材のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0173】本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が250秒以下10秒以上が好ましく、さらに好ましくは180秒以下50秒以上である。

【0174】本発明において、マット剤は感光材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0175】本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0176】本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の

光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。

【0177】米国特許4,460,681号および同4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を本発明の感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0178】本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0179】本発明では、親水性高分子または、水性エマルジョンを用いて形成された耐水化保護層を設ける。このような耐水化保護層は、前述の画像形成層の付着防止などの目的で設けられる表面保護層を兼ねるものであってもよい。また、保護層を2層以上設け、このなかの少なくとも1層を耐水化保護層としてもよい。

【0180】本発明で用いられる耐水化保護層とは、形成された保護層が35℃の熱水中に2時間浸漬したときの溶出率が50%以下であるか、および／または水滴を落とした場合の接触角が60度以上であるものを指す。溶出率が50%より大きい値を示すか、水滴を落とした場合の接触角が60度より小さい値を示す保護層では、感光性層中への水分の浸入やブリーフィングの発生を抑制できず、感度低下、カブリ濃度の上昇をまねく。なお、溶出率の下限は0%であり、接触角の上限は180度である。

【0181】上記において、溶出率とは熱水浸漬による保護層の厚みの減少の割合を示すものであり、熱水浸漬処理前の保護層の厚みに対する溶出により減少した保護層の厚みの減少分の割合を百分率で表示したものである。

【0182】本発明で用いられる親水性高分子とは、水100gに対して1g以上、好ましくは5g以上(上限は∞)の溶解性を有し、かつ、耐水性の置換基を側鎖に有するか、または水酸基以外の反応性基を有するものを指す。主鎖を構成する幹高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、カゼイン、澱粉類、セルロース類、ゼラチン類、アラビアゴム、ポリビニルピロリドン、アクリル酸(またはメタクリル酸)エステル共重合体のアルカリ塩、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、アクリルアミドの共重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0183】また、耐水性の置換基としては、アルキル基、フェニル基などのアリアル基等が挙げられ、水酸基以外の反応性基としてはカルボキシル基、エポキシ基等が挙げられる。

【0184】このような親水性高分子は塗布液調製時において、上記のように水に対する溶解性を示し、塗膜形成後の乾燥によって架橋等が進行し、耐水性を示すようになるものであり、具体的にはイナートゼラチン、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等が挙げられる。

【0185】本発明で用いられる水性エマルジョンとは、非水溶性樹脂のまわりに安定な親水層が形成されたものの水中分散物を指す。

【0186】本発明の耐水化保護層を得るための方法としては、後記実施例に示すように、イナートゼラチンの水溶液に1, 2- (ビスビニルスルホニルアセトアミド) エタンを加えて塗布乾燥させ耐水化保護層を得るほかに、以下に挙げられるようなものがある。

【0187】1) ポリオレフィン、塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸および/または酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンに反応性界面活性剤、塩基性物質、反応性モノマー、非反応性界面活性剤を添加した後、それを水中に分散させ、反応開始剤を添加した後重合を行うことにより、分散させた樹脂のまわりに安定な親水層が形成されエマルジョンとなり、このエマルジョンを塗布、乾燥することで耐水化保護層が形成される。

【0188】2) ビニルエステルとエポキシ基を側鎖に有する不飽和化合物とをラジカル重合開始剤の存在下共重合させた後、アルコール中アルカリ触媒によりケン化させて樹脂を得、水中で、この樹脂と、エポキシ基と反応可能な化合物とを混合し、塗布、乾燥することで耐水化保護層が形成される。

【0189】3) ビニルエステルと含フッ素基を側鎖に有する不飽和化合物とをラジカル重合開始剤の存在下共重合させた後、アルコール中アルカリ触媒によりケン化させて樹脂を得、この樹脂の水溶液を塗布、乾燥することで耐水化保護層が形成される。

【0190】4) 水溶性多糖系高分子化合物の水溶液を調製、塗布し、半凝固状態において、水溶性金属塩溶液と接触させてイオン交換することで耐水化保護層が形成される。

【0191】以上、耐水化保護層形成の例を挙げたが、これらに限定されるものではない。

【0192】耐水化保護層に用いられる親水性高分子の保護層中での含有量は、保護層全体に対して20~100重量%が好ましい。また、水性エマルジョンを用いて形成するときの水性エマルジョンに由来する樹脂の保護層中での含有量も同様の範囲であることが好ましい。

【0193】保護層中に含有できる他の化合物としては、水酸基と反応可能なアルデヒド類、エステル類、イソシアネート類および無機系化合物や、エポキシ基と反応可能なアルコール類、フェノール類、メカブタン類、カルバゾール類、ピラゾール類、シアノ基、イソシアネ

ート基、ケント基、等の基をもつ化合物、シアヌル酸、ホスゲン、アルキルアミン、アルキルアミン塩酸塩、スルホン酸塩および有機酸や、顔料のカオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、焼成クレー、酸化チタン、ケイソウ土、シリカ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムおよび酸化アルミニウムや、紫外線吸収剤が挙げられ、これらを含有することができる。その他、前記の保護層に含有されてもよい種々の化合物を含有することができる。耐水化保護層の厚みは、好ましくは0.1  $\mu$ m ~ 2.0  $\mu$ m、さらに好ましくは0.3  $\mu$ m ~ 1.0  $\mu$ m である。

【0194】本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号、米国特許5,380,644号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許3,885,965号などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0195】本発明に用いられる溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック(オーム社、1994年刊)などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40℃以上180℃以下のものが好ましい。

【0196】本発明の溶剤の例としてはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーフルオロペンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルホン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

【0197】本発明における熱現像用写真乳剤は、種々の支持体上に被覆させることができる。典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、部分的にアセチル化された、もしくはバライタおよび/または $\alpha$ -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2~10の $\alpha$ -オレフィン

のポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

【0198】本発明における感光材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩（例えば塩化物、硝酸塩など）、蒸着金属層、米国特許2,861,056号および同3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許3,428,451号に記載のような不溶性無機塩などを含む層などを有してもよい。

【0199】本発明における熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許1,326,889号、米国特許3,432,300号、同3,698,909号、同3,574,627号、同3,573,050号、同3,764,337号および同4,042,394号に例示されている。

【0200】本発明における熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、米国特許2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許2,761,791号および英国特許837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0201】本発明における熱現像感光材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の感材はその感材一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感材とならないことが好ましい。

【0202】本発明の感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80~250℃であり、さらに好ましくは100~140℃である。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさらに好ましい。

【0203】本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0204】本発明の感光材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技

術や、WD5/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0205】本発明の感光材料を露光するにはSPIE vol 1.169 Laser Printing 116-128頁(1979)、特開平4-51043号、WD5/31754号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0206】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0207】実施例1

(1) 比較サンプル1の作成

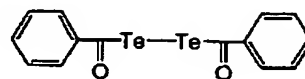
(ハロゲン化銀粒子Aの調製) 水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度40℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウム水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4gを含む水溶液476mlと六塩化イリジウム酸二カリウムを8μmol/リットルと臭化カリウムを1mol/リットルで含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をし、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.0に調整した。得られた粒子は平均粒子サイズ0.07μm、投影面積直径の変動係数8%、(100)面比率86%の立方体粒子であった。

【0208】調製したハロゲン化銀粒子Aに対し温度を60℃に昇温して、銀1mol当たりチオ硫酸ナトリウム85μmolと2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを11μmol、2μmolの下記テルル化合物1、塩化金酸3.3μmol、チオシアン酸230μmolを添加し、120分間熟成した。その後温度を50℃に変更して、下記増感色素Aをハロゲン化銀に対して $2.5 \times 10^{-4}$  mol、下記増感色素Bを $1 \times 10^{-4}$  mol攪拌しながら添加し30分後30℃に急冷してハロゲン化銀粒子Aの調製を終了した。

【0209】

【化34】

テルル化合物1



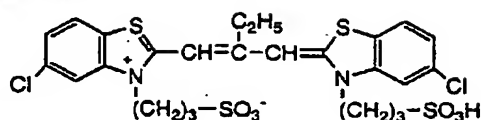
【0210】

【化35】

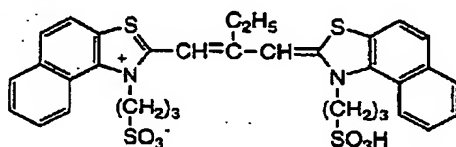
89

90

増感色素A



増感色素B



【0211】(有機酸銀微結晶分散物の調製) ベヘン酸 40g、ステアリン酸7.3g、水400mlを温度90℃で15分間攪拌し、1N-NaCl 200mlを15分間かけて添加し、1Nの硝酸水溶液61mlを添加して50℃に降温した。次に1N硝酸銀水溶液124mlを2分間かけて添加し、そのまま30分間攪拌した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、濾水の伝導度 30  $\mu$ S/cmになるまで固形分を水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分34.8g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール12gおよび水150ml添加し、良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ840g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し、電子顕微鏡観察により平均短径0.04  $\mu$ m、平均長径0.8  $\mu$ m、投影面積変動係数30%の針状粒子である有機酸銀の微結晶分散物の調製を終了した。

【0212】(素材固体微粒子分散物の調製) テトラクロロフタル酸、4-メチルフタル酸、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,

ハロゲン化銀粒子A

テトラクロロフタル酸

1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン

フタラジン

トリプロモメチルフェニルスルホン

4-メチルフタル酸

ハロゲン化銀10モル%/有機酸銀相当

10g

98g

9.2g

12g

14g

【0215】なお、ラックスター3307Bはスチレン-ブタジエン系共重合体のラテックスであり、分散粒子の平均粒径は0.1~0.15  $\mu$ m程度である。また、後述のようにして求めた平衡含水率は0.6重量%であった。

【0216】(乳剤面保護層塗布液の調製) イナートゼラチン10gに対し、下記界面活性剤Aを0.26g、下記界面活性剤Bを0.09g、シリカ微粒子(平均粒径サイズ2.5  $\mu$ m) 0.9g、1,2-(ビスビニルスルホニルアセトア

5-トリメチルヘキサン、フタラジン、トリプロモメチルフェニルスルホンについて固体微粒子分散物を調製した。テトラクロロフタル酸に対し、ヒドロキシプロピルメチルセルロース0.81gと水94.2mlとを添加して良く攪拌してスラリーとして10時間放置した。その後、平均直径0.5mmのジルコニア製ビーズを100g用意し、スラリーと一緒にベッセルに入れ、有機酸銀微結晶分散物の調製に用いたものと同じ分散機で5時間分散してテトラクロロフタル酸の固体微粒子分散液を得た。粒子径は70重量%が1.0  $\mu$ m以下であった。その他の素材については適宜分散剤の使用量、および所望の平均粒子径を得るために分散時間を変更し、それぞれの素材について固体微粒子分散液を得た。

【0213】(乳剤層塗布液の調製) ポリマーラテックスとしてラックスター3307B(大日本インキ化学工業(株)製; SBRラテックス) 500gに対して、先に調製した有機酸銀微結晶分散物(銀1モル相当)を添加し、良く攪拌しながら以下の素材を添加して乳剤塗布液とした。

【0214】

ミド) エタン0.3g、水64g添加して表面保護層とした。

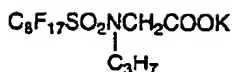
【0217】

【化36】

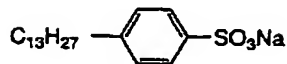


91

界面活性剤A

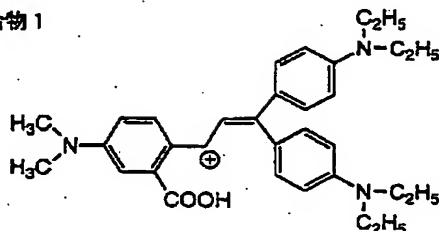


界面活性剤B

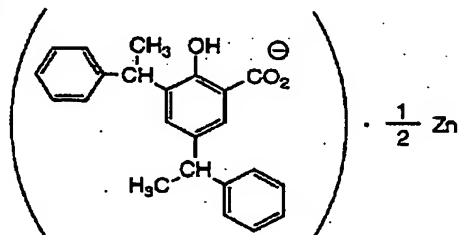


【0218】（発色剤分散物の調製）酢酸エチル 35 g

化合物1



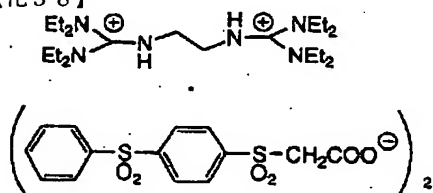
化合物2



【0220】（バック面塗布液の調製）ポリビニルアルコール 30 g に対し、先に調製した発色剤分散物 50 g、下記化合物 20 g、水 250 g およびシルデックス H121（洞海化学社製真球シリカ、平均サイズ 12 μm）1.8 g を添加してバック面塗布液とした。

【0221】

【化38】



【0222】（乳剤層塗布サンプルの作成）上記のように調製した乳剤層塗布液を、青色染料で色味付けした 175 μm ポリエチレンテレフタレート支持体上に銀が 1.9 g/m<sup>2</sup> となるように塗布した後、乳剤塗布層上に乳剤面保護層塗布液をゼラチンの塗布量が 1.8 g/m<sup>2</sup> となるように塗布した。乾燥後、乳剤層と反対の面上にバック面塗布液を 660nm の光学濃度 0.7 となるように塗布し、塗布サンプル 1 を作成した。

【0223】（2）比較の増感色素に、一般式（2）の

92

に対し、下記化合物 1、2 をそれぞれ 2.5 g、7.5 g 添加して攪拌して溶解した。その液にあらかじめ溶解したポリビニルアルコール 10 重量% 溶液を 50 g 添加し、5 分間ホモジナイザーで攪拌した。その後、酢酸エチルを脱溶媒で揮発させ、最後に水で希釈し、発色剤分散物を調製した。

【0219】

【化37】

化合物を添加した比較サンプル 2 の作成

サンプル 1 の作成において、ハロゲン化銀粒子 A の調製時増感色素 A および B を添加して 30 分後、後記の化合物 3（例示化合物 113 と同じ）をハロゲン化銀 1 モル当たり、4.6 × 10<sup>-3</sup> モル添加し、5 分間攪拌後 30 °C に急冷してハロゲン化銀粒子の調製を行った以外は、比較サンプル 1 と同様の方法で比較の塗布サンプル 2 を作成した。

【0224】（3）色素添加法を変更した比較サンプル 3 の作成

増感色素の添加をハロゲン化銀の調製時ではなく乳剤層塗布液調製時にハロゲン化銀添加後添加した以外は塗布サンプル 1 と同様の方法で塗布サンプル 3 を作成した。

【0225】（4）本発明の対応サンプル 4 の作成

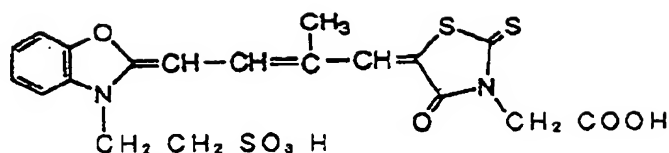
ハロゲン化銀乳剤 A の調製において 120 分の熟成後、温度を 40 °C に変更して下記増感色素 C（例示の D-16 と同じ）をハロゲン化銀に対して 3.5 × 10<sup>-4</sup> モルを攪拌しながら添加し 10 分後に 25 °C に急冷してハロゲン化銀粒子の調製を終了した以外は塗布サンプル 1 と同様の方法で塗布サンプル 4 を作成した。

【0226】

【化39】



## 増感色素C



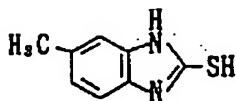
10

【0227】(5) 本発明の対応サンプル5の作成増感色素の添加をハロゲン化銀の調製時ではなく乳剤層塗布液調製時にハロゲン化銀添加後添加した以外は塗布サンプル4と同様の方法で塗布サンプル5を作成した。

【0228】(6) 本発明の対応サンプル6の作成ハロゲン化銀乳剤Aの調製において120分の熟成後、温度を40℃に変更して下記の増感色素Cをハロゲン化銀に対して $3.5 \times 10^{-4}$ モルを攪拌しながら添加し5分後に下記化合物3(例示の113と同じ)をハロゲン化銀に対して $4.6 \times 10^{-3}$ モル添加し5分間攪拌後、25℃に急冷してハロゲン化銀粒子の調製を終了した以外は塗布サンプル1と同様の方法で塗布サンプル6を作成した。

【0229】

【化40】  
化合物3



【0230】(7) 比較用保護層の比較塗布サンプル7~11の作成

乳剤面保護層塗布液の調製において、イナートゼラチンの代わりにポリビニルアルコール10gに対し、界面活性剤Aを0.26g、界面活性剤Bを0.09g、シリカ微粒子(平均粒径サイズ $2.5 \mu\text{m}$ )0.9gを添加して表面保護層とした。

【0231】この保護層塗布液以外は上記(1)、(3)~(6)の塗布液を用いて同様に塗布を行い、塗布サンプル7~11を作成した。

【0232】乳剤層に用いたバインダーの平衡含水率は以下のようにして求めたものである。

【0233】<平衡含水率>乳剤層に用いたポリマーの溶液(または分散液)をガラス板上に塗布して50℃で1時間乾燥して厚さ約 $100 \mu\text{m}$ のポリマーモデル膜を得た。このようにして得られたポリマーモデル膜をガラス板から剥離して25℃60%RH下の雰囲気中で3日間調湿して重量( $W_1$ )を測定した。ついでポリマーモデル

膜を25℃真空中に3日間置いた後すばやく重量のわかっている秤量ビンに入れて重量( $W_0 = W_3 - W_2$ )を測定した(ただし $W_3$ はポリマーモデル膜と秤量ビンの重量、 $W_2$ は秤量ビンの重量)。 $W_0$ 、 $W_1$ を用い以下の式で含水率を求めた。

25℃60%RHにおける平衡含水率 =  $\{ (W_1 - W_0) / W_0 \} \times 100 (\%)$

【0234】乳剤保護層の耐水性についての評価は、以下のようにして溶出率と接触角を求めることによった。

【0235】<溶出率>サンプルを35℃の温水に2時間浸漬した後、未処理サンプルとともに走査型電子顕微鏡による断面観察を行い、温水浸漬による乳剤保護層の厚みの変化を求めた。

【0236】溶出率は未処理サンプルの乳剤保護層の厚みを $t_0$ 、温水浸漬後の乳剤保護層の厚みを $t_1$ とし、下記式に従って算出した。

溶出率(%) =  $[ (t_0 - t_1) / t_0 ] \times 100$

【0237】<接触角>サンプルの乳剤面保護層に水滴をたらし、公知の方法により接触角を測定した。

【0238】溶出率50%以下、接触角60度以上の少なくとも一方を満たすときを耐水性良好(O)とし、両方とも満たさないときを耐水性不良(X)とした。

【0239】以上の塗布サンプルについて、以下のようにして特性を評価した。

【0240】(写真性能の評価) 647nmのKrレーザーを備えたレーザー感光計(最大出力500mWで法線に対して30度の斜度で塗布サンプルを露光した後、塗布サンプルを120℃で15秒間現像処理し、得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、 $D_{\text{min}}$ 、 $D_{\text{max}}$ 、感度( $D_{\text{min}}$ より1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数)で評価した。感度については塗布サンプル1の120℃の現像処理での感度を100とした。

【0241】(銀色調の評価) 得られたサンプルの画像部の銀色調を目視で評価した。

【0242】(自然経時保存性の評価) それぞれの塗布サンプルを $30.5\text{cm} \times 25.4\text{cm}$ に裁断し、角を $0.5\text{cm}$ のラウンドコーナーとした。これらの各サンプルを25℃50%RHの条件下で1日放置し、それぞれ1枚ずつを防湿材料でできた袋の中に密封し、さらに $35.1\text{cm} \times 26.9\text{cm} \times 3.0\text{cm}$ の化粧箱に入れ、50℃で5日間経時した(強制経時)。

50

このサンプルを写真性能の評価に用いたものと同じ評価を行い、D<sub>min</sub>、D<sub>max</sub>、感度を評価した。

【0243】(光照射画像部保存性の評価) 写真性評価と同様に露光現像した感光材料を、直接日光のあたるガラス窓の内側に張り付け1カ月間放置した後の画像の様子を下記の基準で目視評価した。

◎…ほとんど変化がない。

○…わずかに色調変化があるが気にならない。

△…画像部分変色があるが実用的に許容される。

×…D<sub>min</sub>が変色し濃度が上がり不可。

【0244】(暗熱画像部保存性の評価) 写真性評価と

同様に露光現像した感光材料を、遮光した条件下40℃で1カ月間放置した後の画像の様子を下記の基準で目視評価した。

【0245】

◎…ほとんど変化がない。

○…わずかに色調変化があるが気にならない。

△…画像部分変色があるが実用的に許容される。

×…D<sub>min</sub>が変色し濃度が上がり不可。

評価結果を表1、2に示す。

【0246】

【表1】

表1

サンプル No.	バインダー	乳剤保護層			増感色素			一般式(2)の 化合物の添加
		溶出率 (%)	耐水性		一般式(1)	添加法		
			接触角 (度)					
1(比較)	イナートゼラチン	5	90	○	なし <sup>*1</sup>	ハロゲン化銀調製時添加	なし	
2(比較)	イナートゼラチン	5	90	○	なし <sup>*1</sup>	ハロゲン化銀調製時添加	あり	
3(比較)	イナートゼラチン	5	90	○	なし <sup>*1</sup>	塗布液調製時添加	なし	
4(本発明)	イナートゼラチン	5	90	○	あり	ハロゲン化銀調製時添加	なし	
5(本発明)	イナートゼラチン	5	90	○	あり	塗布液調製時添加	なし	
6(本発明)	イナートゼラチン	5	90	○	あり	ハロゲン化銀調製時添加	あり	
7(比較)	ポリビニルアルコール	91	45	×	なし <sup>*1</sup>	ハロゲン化銀調製時添加	なし	
8(比較)	ポリビニルアルコール	91	45	×	なし <sup>*1</sup>	塗布液調製時添加	なし	
9(比較)	ポリビニルアルコール	91	45	×	あり	ハロゲン化銀調製時添加	なし	
10(比較)	ポリビニルアルコール	91	45	×	あり	塗布液調製時添加	なし	
11(比較)	ポリビニルアルコール	91	45	×	あり	ハロゲン化銀調製時添加	あり	

\*1)一般式(1)以外の比較増感色素添加

【0247】

【表2】

表 2

サンプル No.	サンプル塗布直後の性能			自然経時テスト後の性能			画像保存性		現像銀色調
	Dmin	Dmax	感度	Dmin	Dmax	感度	光照射	暗熱	
1(比較)	0.25	3.52	100	0.28	2.98	60	△	○	黒
2(比較)	0.3	2.56	15	0.32	2.36	8	△	○	黒
3(比較)	0.28	3.41	43	0.35	2.53	15	○	○	黒
4(本発明)	0.16	3.86	150	0.15	3.68	140	◎	◎	黒
5(本発明)	0.2	3.8	103	0.21	3.50	99	◎	◎	黒
6(本発明)	0.13	3.95	200	0.19	3.92	195	◎	◎	黒
7(比較)	0.47	3.12	60	0.53	2.15	5	×	×	茶褐色
8(比較)	0.43	3.35	30	0.57	2.10	3	×	×	茶褐色
9(比較)	0.35	3.28	70	0.45	2.31	10	△	×	茶褐色
10(比較)	0.45	3.4	50	0.55	2.05	5	×	×	茶褐色
11(比較)	0.47	3.35	60	0.43	2.13	8	△	△	茶褐色

【0248】表1、2からも明らかなように、本発明の対応であるサンプル4～6が写真性能、未処理感材の保存性、さらに処理後サンプルの画像保存性すべてにおいて優れていることが理解される。また、保護層の耐水性に劣るバインダーを塗布したサンプル7～11と比較すると、本発明の一般式(1)で表される増感色素あるいは一般式(2)で表される化合物を用いたサンプルと使用していないサンプルについては写真性能、未処理感材の保存性について明確な優位性を示しておらず、これらの性能は本発明の対応である耐水化保護層を有している場合にのみ発現することが理解される。また、耐水化保護層を用いたときは、一般式(1)の増感色素と一般式

(2)の化合物とを組み合わせることによって、一般式(1)の増感色素のみのものに比べ、写真性能の良化がみられるが、耐水化保護層を用いないときは一般式(1)の増感色素のみのものより、一般式(2)の化合物を組み合わせるとかえって写真性能の低下がみられる。

## 【0249】

【発明の効果】本発明によれば、環境保全やコスト面で有利な水系溶媒の塗布液を塗布して感光性層を形成することができ、現像時に良好な銀色調と写真特性を有し、経時による写真性能の低下がなく、かつ画像保存性に優れた熱現像感光材料が得られる。